

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Escuela Politécnica Superior

Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Química



INGENIERÍA INDUSTRIAL

PROYECTO FIN DE CARRERA

**SIMULACIÓN MEDIANTE CIRCUITOS EQUIVALENTES DE
LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DE ARMADURAS DE
ACERO INOXIDABLE EN MORTERO**

Autor: Rubén Martín Saavedra

Tutor: M^a Asunción Bautista Arija

Marzo de 2014

Título: Simulación mediante circuitos equivalentes de la impedancia electroquímica de armaduras de acero inoxidable en mortero.

Autor: Rubén Martín Saavedra

Tutor: M^a Asunción Bautista Arijá

EL TRIBUNAL

Presidente: Francisco Javier Velasco López

Vocal: Basam Musleh Lancis

Secretario: Evelyn Carol Paredes Cárdenas

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día 12 de marzo de 2014 en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de _____.

SECRETARIO

VOCAL

PRESIDENTE

Agradecimientos

En principio, quiero dar las gracias al equipo del Departamento de Materiales: Asun, Fran, Carol y Sandra, por su cálida acogida y por toda la ayuda que me han proporcionado desde el primer momento.

Ante todo, agradecer a mis padres, Raquel y Manolo, por su cariño, sacrificio y comprensión en los difíciles años de carrera y durante toda mi vida. Sencillamente, sin vuestro apoyo incondicional jamás hubiera alcanzado las metas que en su momento me propuse. Espero que os pueda devolver algún día una mínima parte, siquiera, de todo lo que me habéis dado.

A mis hermanos, Charo y Pachi, por estar ahí siempre que los he necesitado, ser mis confidentes y cuidar de mí. Doy las gracias a María y Rober, que aportan tantísimo a esta familia, y mencionar a mi futura sobrinita, que traerá ese plus de felicidad que tanto anhelábamos. No me olvido de Carolina, que me ha echado una mano siempre que se lo he pedido.

Doy las gracias a mis compañeros de la universidad. Vosotros sabéis mejor que nadie lo que se siente al cruzar la meta de este largo recorrido. Juntos hemos sufrido, pero también reído, y esto último lo seguiremos haciendo muchas veces más. También, recordar al resto de mis amigos, por los buenos momentos que hemos pasado.

Por último, darte las gracias a ti Kim, por estar a mi lado siempre y luchar juntos para superar todas las barreras. Sin ti nada de esto hubiera sido igual.

Resumen

El presente proyecto aborda la tarea de simular el comportamiento frente a la corrosión de refuerzos de acero inoxidable corrugados embebidos en mortero, cuando el conjunto está expuesto a ciertos medios agresivos durante un periodo de tiempo de 8 años. El interés de este estudio radica en la novedad de simular el comportamiento de impedancias electroquímicas de los refuerzos a largo plazo. Por ello, los resultados arrojados pueden ser útiles en el ámbito de las estructuras para edificación.

Diversos grados de aceros inoxidables constituyen las armaduras que se han estudiado: un acero inoxidable austenítico bajo en níquel AISI 204 Cu, un austenítico tradicional 304, los austeníticos AISI 316L y 316 Ti, un inoxidable dúplex AISI 2205. Por último, se ha tomado, a modo de referencia un acero al carbono tradicional. Las armaduras están constituidas por barras corrugadas, y éstas son de dos clases: barras de un solo material, y barras unidas mediante soldaduras. A su vez, de las segundas se exponen en dos grupos. Por un lado, se tiene cada material soldado frente a sí mismo, y por otro, los mismos materiales soldados frente al acero al carbono. Las condiciones a las que se expusieron las probetas constituidas por refuerzos embebidos en mortero son dos: Inmersión en agua con un contenido del 3,5% de cloruro sódico, y exposición a un ambiente de elevada Humedad Relativa (HR), en torno al 95%, con adición de cloruros en el mortero.

En este proyecto, desde el comienzo se parte de unos datos de impedancia experimentales ya existentes, correspondientes a las probetas que se han descrito. Estos datos fueron adquiridos mediante ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) por un equipo de investigación del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid.

Para realizar las simulaciones, se ha empleado un software especializado (Zview). Lo que se busca es obtener un ajuste gráfico de los datos experimentales. Para ello, a partir de las herramientas que ofrece el programa, se deben diseñar y aplicar modelos de circuitos equivalentes que reproduzcan una respuesta de impedancia lo más aproximada posible a los datos de ensayos EIS. Sin embargo, cualquier circuito no sirve, es necesario además, que los modelos de circuito estén diseñados con elementos que expliquen los procesos reales que se van a simular.

El trabajo realizado a lo largo de la investigación en este proyecto ha permitido concluir que los tres circuitos equivalentes, planteados y empleados en la simulación de impedancias, proporcionan una buena aproximación de los sistemas reales. Además, la obtención de información cuantitativa de sus parámetros ha permitido relacionar los diferentes procesos que constituyen el comportamiento frente a la corrosión de los materiales.

Abstract

The aim of this project is to simulate, through equivalent circuit models, the corrosion behaviour of stainless steel reinforcements embedded in concrete, under different aggressive environments after 8 years of exposure. The results showed in this work could be interesting for structural edification scopes.

According the several reinforcements studied, there are different stainless steels: low nickel austenitic stainless steel AISI 204Cu, a traditional austenitic AISI 304, austenitic steels AISI 316L and 316Ti, and the duplex stainless steel AISI 2205. Moreover, traditional carbon steel has been included as reference. There are two groups of corrugated reinforcements: rebars composed of single steel, and welded rebars made of two materials. This second group of welded bars are divided in two subgroups. Firstly, there are bars welded of a single material, and secondly, each single material welded with carbon steel. There are two environments of exposure: partial immersion in 3.5% NaCl solution, and chloride addition to the mortar and exposure to high relative humidity (95%).

This project used, as starting point, the experimental impedance data relating to the reinforcements in mortar samples. This data were collected through Electrochemical Impedance Spectroscopy tests (EIS) by a research team working for Materials Science and Chemical Engineering Department in Carlos III University of Madrid.

To simulate impedances, specialised software has been used: Zview by Scribner Associates. The goal of its application is the fitting of experimental impedance data. For this purpose, the software provides several tools, which allows the user to design and apply equivalent circuits for the impedance fitting. Therefore, the impedance response provided by the circuit models must simulate the experimental data accurately. However, this is not the only requirement the circuits need to meet, but also, they must identify the real processes which are taking place.

The study carried out in this project draws a number of conclusions on the equivalent circuits applied for the impedance modelling. Firstly, these circuits provided a good approach for the systems studied. Moreover, the parameter values of these models can explain the different processes involved in the corrosion behaviour of the materials.

Índice

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

1. CORROSIÓN	8
1.1. DEFINICIÓN DE CORROSIÓN	8
1.2. CLASIFICACIÓN SEGÚN EL MECANISMO	8
1.2.1. Corrosión a alta temperatura	8
1.2.2. Corrosión electroquímica	9
1.3. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA MORFOLOGÍA DE ATAQUE	9
1.3.1. Corrosión generalizada	9
1.3.1.1. Corrosión atmosférica	9
1.3.1.2. Corrosión galvánica	10
1.3.2. Corrosión localizada	10
1.3.2.1. Corrosión por picadura	10
1.3.2.2. Corrosión intergranular	11
1.3.2.3. Corrosión en resquicio	11
1.3.2.4. Corrosión bajo tensión	11
1.4. MECANISMO DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	12
1.4.1. La reacción catódica	12
1.4.2. La reacción anódica	13
1.5. CINÉTICA DE CORROSIÓN	13
1.5.1. Polarización	13
1.6. PASIVACIÓN	14
2. EL HORMIGÓN ARMADO	15
2.1. COMPONENTES DEL HORMIGÓN ARMADO	15
2.1.1. Cemento	15
2.1.2. Áridos	16
2.1.3. Agua	16
2.1.4. Aditivos	16
2.2. CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA ACERO-HORMIGÓN	16
3. ACEROS USADOS COMO REFUERZO EN HORMIGÓN	18
3.1. ACEROS AL CARBONO	18
3.1.1. Comportamiento frente a corrosión	18
3.1.2. Aplicaciones	19
3.2. ACEROS INOXIDABLES	19
3.2.1. Aceros austeníticos	20
3.2.1.1. Comportamiento frente a corrosión	21
3.2.1.2. Aplicaciones	22
3.2.1.3. Aceros austeníticos de bajo grado de aleación	22
3.2.2. Aceros ferríticos	22
3.2.3. Aceros martensíticos	23
3.2.4. Aceros dúplex	24
3.2.4.1. Comportamiento frente a corrosión	25
3.2.4.2. Aplicaciones	25

3.3.	SOLDADURAS.....	26
3.3.1.	Estructura de la zona de unión.....	26
3.3.2.	SMAW: soldadura con electrodo revestido.....	28
3.3.3.	Soldadura en aceros inoxidable austeníticos.....	29
3.3.4.	Soldadura en aceros inoxidable dúplex.....	29
3.3.5.	Soldadura en aceros al carbono.....	30
4.	DURABILIDAD DE LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO.....	31
4.1.	CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS.....	31
4.1.1.	Carbonatación.....	32
4.1.2.	Corrosión inducida por cloruros.....	33
4.1.3.	Factores acelerantes de la corrosión.....	34
4.1.3.1.	Contenido en humedad.....	34
4.1.3.2.	Proporción de cloruros.....	35
4.1.3.3.	Temperatura.....	36
4.1.3.4.	Formación de macropares galvánicos.....	36
5.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	37
5.1.	FUNDAMENTOS.....	37
5.2.	PRINCIPIOS ELECTRODINÁMICOS DE CORRIENTE ALTERNA.....	39
5.2.1.	Resistencia.....	40
5.2.2.	Inductancia.....	40
5.2.3.	Capacidad.....	41
5.3.	IMPEDANCIA Y ADMITANCIA COMPLEJA.....	42
5.4.	REPRESENTACIÓN DE LA IMPEDANCIA.....	44
5.5.	MÉTODOS GRÁFICOS: DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA.....	46
5.5.1.	Diagrama de Nyquist.....	46
5.5.2.	Diagrama de Bode.....	48
5.6.	ELEMENTOS EN CIRCUITOS EQUIVALENTES.....	49
5.6.1.	Resistencia del electrolito.....	50
5.6.2.	Capacidad de la doble capa.....	50
5.6.3.	Resistencia de transferencia de carga.....	52
5.6.4.	Elemento de fase constante (CPE).....	53
5.6.4.1.	Limitaciones del CPE.....	53
5.6.5.	Elementos de difusión: impedancia de Warburg.....	54
5.7.	CIRCUITO RANGLES.....	56

Capítulo 2: OBJETIVOS

1.	OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	61
----	-----------------------------	----

Capítulo 3: PROCESO EXPERIMENTAL

1.	PROCESO EXPERIMENTAL PREVIO.....	63
2.	MATERIALES DE ESTUDIO.....	64
2.1.	CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS.....	65
2.2.	CONDICIONES DE EXPOSICIÓN.....	67
2.3.	DATOS DE PARTIDA.....	67
3.	SIMULACIÓN.....	69

Capítulo 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. RESULTADOS DE SIMULACIÓN: ACEROS NO SOLDADOS	72
1.1. ACEROS INOXIDABLES: AUSTENÍTICOS AISI 204Cu, 304, 316L, 316Ti Y DUPLEX 2205 ...	72
1.1.1. Interpretación física del circuito de 2 constantes de tiempo	73
1.2. COMPARACIÓN DE RESULTADOS	78
2. RESULTADOS DE SIMULACIÓN: ACEROS SOLDADOS	86
2.1. AISI 204Cu, 304, 2205 SOLDADOS FRENTE A ACERO AL CARBONO	86
2.1.1. Interpretación física del circuito Randles	86
2.2. AISI 204Cu, 304, 2205 SOLDADOS FRENTE A SÍ MISMOS	91
2.2.1. Interpretación física del circuito de 3 constantes	91
2.3. COMPARACIÓN DE RESULTADOS	94
2.3.3. AISI 204Cu, 304, 2205 no soldados frente a los soldados	98
3. ACERO AL CARBONO	106

Capítulo 5: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

1. CONCLUSIONES	109
1.2. TRABAJOS FUTUROS	110

ANEXO I

1. DESCRIPCIÓN DEL SOFTWARE	112
1.1. CARGA DE DATOS	112
1.1.1. Cálculo del área embebida	113
1.2. OBSERVACION DE LOS DIAGRAMAS DE NYQUIST Y BODE	113
1.3. AJUSTE RÁPIDO – INSTANT FIT	114
1.4. DISEÑO DE UN CIRCUITO EQUIVALENTE	117
1.4.1. Selección de elementos	118
1.4.2. Guardar y cargar el modelo	121
1.5. AJUSTE DEL CIRCUITO EQUIVALENTE	121
1.5.1. Modo de ajuste: Fitting	122
1.5.2. Modo de simulación: Simulation	123
1.5.3. técnicas complementarias	123

BIBLIOGRAFÍA	124
---------------------	-----

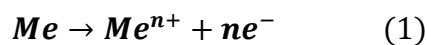
Capítulo 1:

INTRODUCCIÓN

1. CORROSIÓN

1.1. DEFINICIÓN DE CORROSIÓN

Se conoce como corrosión a la reacción electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. La reacción básica de corrosión consiste en el transito del metal o aleación de su forma elemental a la forma iónica o combinada, de acuerdo con la reacción:



Para que el proceso se complete, los electrones deben ser fijados por alguna sustancia presente en el medio en contacto con el metal con afinidad con ellos, es decir, un oxidante. En definitiva, el metal elemental, a través del mecanismo de la corrosión, retorna a la forma combinada, formando óxidos, sulfuros, etc., que es como los materiales metálicos se encuentran habitualmente en la naturaleza, por tratarse de formas termodinámicamente más estables [1].

1.2. CLASIFICACIÓN SEGÚN EL MECANISMO

Cualquier proceso de corrosión transcurre a través de uno u otro de los mecanismos que se analizan a continuación.

1.2.1. Corrosión a alta temperatura

La corrosión a alta temperatura también se conoce como corrosión seca o directa. Principalmente ocurre cuando el material metálico se encuentra a alta temperatura, de tal forma se impide la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica. Este mecanismo consiste en la reacción química heterogénea directa entre la superficie metálica y un gas agresivo que generalmente es el oxígeno, formándose películas de óxido a través de reacciones del tipo:



Los productos de corrosión generalmente están constituidos por óxidos que se originan “in situ” sobre la superficie metálica, de manera que si éstos no funden o volatilizan a la temperatura en la que se encuentra el material, introducen un efecto

barrera entre el metal y el gas agresivo, dificultando en mayor o menor medida el contacto entre ambos y la correspondiente reacción de corrosión [1].

1.2.2. Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica se produce cuando los materiales metálicos se encuentran en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas o la simple humedad de la atmósfera y los suelos.

Más adelante, en el apartado 1.4, se describirá con mayor profundidad y detalle este fenómeno.

1.3. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA MORFOLOGÍA DE ATAQUE

Dependiendo de la forma en la que se produce la acción de los agentes corrosivos sobre el material, es posible diferenciar entre los distintos procesos de corrosión que se describen a continuación.

1.3.1. Corrosión generalizada

En la corrosión generalizada, el ataque se extiende de forma homogénea sobre toda la superficie metálica y, por tanto, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos. Existe una relación directa entre la pérdida de material, reducción de espesor y magnitud o gravedad del fenómeno para este tipo de corrosión.

1.3.1.1. Corrosión atmosférica

La atmosférica es un tipo de corrosión uniforme en la cual la totalidad de la superficie del metal expuesta al ambiente corrosivo se transforma en su forma oxidada, considerando que el material metálico tiene una microestructura uniforme.

El caso de la corrosión atmosférica en aceros es un ejemplo típico de corrosión uniforme, que se caracteriza por la aparición de una capa de óxido ferrítico sobre la superficie del metal.

1.3.1.2. Corrosión galvánica

Se denomina par galvánico a aquel constituido por dos electrodos metálicos en el que el ánodo es un metal con menor potencial que el metal que actúa como cátodo, es decir, el primero se corroe en favor de la protección del segundo. Por otro lado, el par galvánico habitualmente se emplea como un método de prevención de corrosión mediante la protección catódica [2].

1.3.2. Corrosión localizada

La corrosión localizada se produce en materiales pasivos, por una rotura localizada de la capa de óxidos protectora. En este caso, el ataque se efectuará sobre regiones específicas del material, de tal forma que unas zonas de la superficie se verán más afectadas que otras.

1.3.2.1. Corrosión por picadura

La corrosión por picaduras se produce de forma muy localizada en zonas aisladas de la superficie del metal, apareciendo cavidades cuya superficie no suelen superar 1 o 2 mm² y que se propagan hacia el interior del metal. En las zonas afectadas la velocidad de corrosión suele ser elevada. En la Figura 1 se muestra un esquema de este proceso.

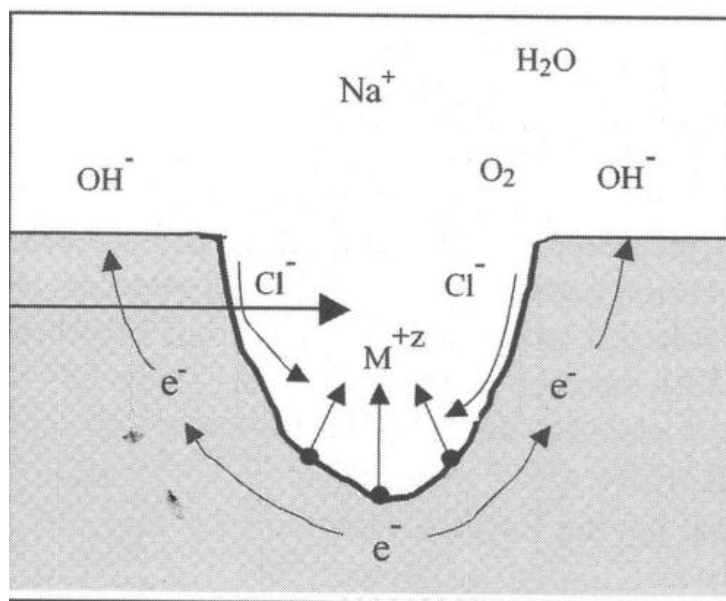


Figura 1: mecanismo de corrosión por picadura [2].

1.3.2.2. Corrosión intergranular

En la corrosión intergranular el ataque se centra en los límites de grano del material metálico. Como consecuencia se pierde la coherencia entre granos y el material reduce significativamente sus propiedades mecánicas.

Este fenómeno es característico de los aceros inoxidable por efecto de la precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano, también conocido por sensibilización. Sin embargo, se puede manifestar también en otras aleaciones resistentes a la corrosión.

1.3.2.3. Corrosión en resquicio

Se presenta en uniones, intersticios, zonas de solape, zonas roscadas, y en general en aquellas regiones, mal aireadas o en las cuales la renovación del medio corrosivo está limitada por mecanismos de difusión. A menudo el ataque en resquicio se debe a la formación de pilas de aireación diferencial, originadas como consecuencia de la presencia de distintas presiones parciales de oxígeno en diferentes zonas de la superficie metálica.

1.3.2.4. Corrosión bajo tensión

La corrosión bajo tensión, también conocida como corrosión fisurante, es un fenómeno que principalmente se origina en aleaciones. Este tipo de corrosión se produce cuando el metal está sometido a tensión mecánica, además de encontrarse en contacto con un medio agresivo.

Este fenómeno se identifica por la aparición de grietas o fisuras que avanzan en la dirección normal a la de aplicación de la tensión y en cuyo interior hay productos de corrosión. La nucleación de la grieta se produce frecuentemente en una picadura formada al romperse la capa pasiva por la agresividad del medio. La grieta puede desplazarse a través del grano, o bien a lo largo del límite de grano, dependiendo de las características de la aleación. El efecto sinérgico de las tensiones y la destrucción electroquímica del metal hace que las grietas se propaguen rápidamente, siendo una forma de ataque muy peligrosa [1].

1.4. MECANISMO DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

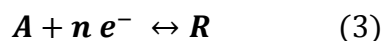
Cuando la corrosión metálica se desarrolla en un medio acuoso se denomina corrosión electroquímica. Principalmente, consiste en una reacción oxidación-reducción entre el metal y alguna especie oxidante en el seno de un medio electrolítico.

La corrosión metálica se debe a las reacciones de transferencia de carga en la interfase entre un metal y el ambiente electrolítico que lo rodea. Se trata, en definitiva, de una reacción heterogénea sólido-líquido que transcurre por un mecanismo electroquímico.

La corrosión se produce por la formación de pilas electroquímicas sobre la superficie metálica, en las que el metal sufre disolución en las regiones anódicas. El proceso, por tanto, no afecta por igual a toda la superficie metálica, pues en las regiones de comportamiento catódico no hay ataque.

1.4.1. La reacción catódica

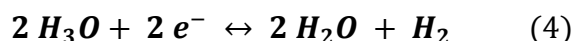
Teóricamente, la reacción catódica puede ser cualquiera que presente un potencial electroquímico de reducción más positivo que el correspondiente para la reacción de disolución del metal de comportamiento anódico. En la práctica es, en general, una reacción del tipo:



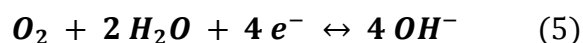
En la que A es una especie aceptora de electrones, presente en el electrolito que se encuentre en contacto con el metal que experimenta la corrosión, y R la forma reducida resultante.

Las reacciones de reducción más habituales son las siguientes:

En soluciones ácidas y siempre que el equilibrio metal/catión presente un potencial de reducción inferior al sistema protón/hidrógeno:



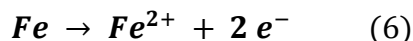
En disoluciones neutras o alcalinas:



Si son posibles varias reacciones de reducción, es decir, si sus potenciales de equilibrio son positivos respecto al potencial de equilibrio de disolución del metal, por lo general, tendrá lugar aquella que es causa de la máxima corriente de corrosión. Es decir, se reducirá el oxidante más fuerte, aunque también puede tener lugar la reducción simultánea de varios [1].

1.4.2. La reacción anódica

La reacción anódica es la disolución del metal (reacción de corrosión propiamente dicha). Por tanto, en el ánodo se produce la oxidación del metal, de tal forma que los iones metálicos y los electrones liberados pasan a la disolución. Por ejemplo, se tiene para el hierro:



Como la reacción catódica es la reducción de algún oxidante presente en el electrolito, dependerá por tanto, del medio en que se encuentre el metal. Por ello, la consideración binomio metal-medio es fundamental a la hora de analizar el problema de corrosión.

1.5. CINÉTICA DE CORROSIÓN

La cinética de las reacciones electroquímicas se basa en la obtención de la velocidad de corrosión de un metal expuesto a un medio corrosivo. Para caracterizar este fenómeno es preciso estudiar la intensidad de corriente originada en una pila de corrosión.

1.5.1. Polarización

En el momento en que la pila entra en actividad, comienza a pasar corriente debido a un fenómeno conocido como polarización. Debido a esta corriente los potenciales del cátodo y el ánodo cambian. En concreto, el potencial de la reacción catódica disminuye y el anódico aumenta hasta que ambos se estabilizan. Es decir, la densidad de corriente de la reacción anódica iguala a la de la catódica.

El potencial al que trabaja un metal que está sufriendo corrosión es un potencial aproximadamente intermedio al correspondiente a ánodos y cátodos en circuito abierto, conocido como potencial de corrosión (E_{corr}). La corriente correspondiente a este estado es la denominada intensidad de corrosión (I_{corr}).

La velocidad de corrosión de las áreas anódicas de una superficie metálica es proporcional a la intensidad de corrosión. Por ello, se adopta el concepto de densidad de corriente, expresado como la velocidad de corrosión por unidad de área.

En la polarización intervienen varios factores individuales que se definen como:

- Polarización de difusión: un aumento de la concentración debido, por ejemplo, a la disolución anódica del metal, ennoblece el electrodo (aumentando el

potencial), mientras que la reducción catódica del oxidante, al disminuir su concentración junto al electrodo, suscita el efecto contrario.

- Polarización de resistencia: también conocida por polarización óhmica se origina como consecuencia de cualquier caída óhmica en la inmediata vecindad del electrodo. Puede ser causada por la formación de partículas o precipitados sobre la superficie metálica que se opongan en, cierta medida, al paso de corriente.

Muchos electrodos se recubren de películas delgadas de relativamente elevada resistencia, por ejemplo, de películas de óxido que en algunos casos puede llegar a elevar esta componente de la polarización varios centenares de voltios. También, la capa de electrolito en la inmediata vecindad del electrodo puede representar una considerable resistencia al paso de corriente.

- Polarización de activación: se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad determinada. Aparece como consecuencia de la barrera de energía que debe salvar el electrodo en el intercambio a través de la intercara electrodo/electrolito.

1.6. PASIVACIÓN

Se entiende por pasividad a la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios en los cuales deberían comportarse como materiales activos, y por tanto, disolverse con velocidades altas a través de mecanismos de corrosión electroquímica. Este fenómeno es consecuencia de la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor, pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que aísla al material del medio. La presencia de agua condiciona a menudo el que se forme o no esta capa pasiva. Además, se requiere de condiciones electroquímicas adecuadas en cuanto a pH y potencial para que dicha película pueda formarse. Este fenómeno será descrito con mayor detalle en el punto 2.2 de este capítulo.

2. EL HORMIGÓN ARMADO

El hormigón es un material de construcción que se obtiene de la mezcla de agua, cemento, arena y grava. De la mezcla de estas materias primas se obtienen también otros materiales de construcción afines:

- Pasta de cemento: proviene de la mezcla de agua y cemento
- Mortero: proviene de la mezcla de agua, cemento y arena.

A estos materiales, en el momento de su amasado, se les puede añadir otros productos para mejorar algunas características determinadas.

El hormigón armado consiste en el reforzado del hormigón mediante barras o mallas de acero en su interior, llamadas armaduras. Gracias a la elevada adherencia entre ambos, se produce una transferencia de propiedades mecánicas: buena resistencia a tracción del acero y la resistencia a la compresión del hormigón [3].

2.1. COMPONENTES DEL HORMIGÓN ARMADO

2.1.1. Cemento

El cemento es un conglomerante hidráulico inorgánico, es decir, un material molido, que amasado con agua forma un pasta que fragua y endurece mediante procesos de hidratación. El cemento Portland es el más representativo. Básicamente está formado por la molienda conjunta del producto resultante de la cocción, hasta sinterización, de una mezcla de caliza y arcilla que recibe el nombre de “clinker” y de un material empleado como regulador de fraguado, que generalmente es yeso hidratado. El “clinker” está formado por una mezcla de silicatos, aluminato y ferrito aluminato de calcio, de tal manera que en la composición de las materias primas que van formar el material que se cuece en el horno, han de estar presentes los óxidos de silicio, aluminio, hierro y calcio en proporciones determinadas [3].

Los silicatos le otorgan al cemento su resistencia, mientras que el aluminato favorece un endurecimiento rápido en su formación, aunque su presencia generalmente es negativa.

2.1.2. Áridos

Los áridos son materiales granulares de procedencia natural o artificial, que se incrustan en la matriz de cemento y agua. En la mayoría de los casos son gravas y arenas, de tamaño comprendido entre 0 y 100 μ m [3]. Contribuyen a la estabilidad volumétrica, a la resistencia mecánica y a la economía del hormigón.

2.1.3. Agua

Una de las principales características del hormigón es su alta compatibilidad con el agua. El hormigón admite agua para aumentar su grado de hidratación y mejorar su rendimiento y prestaciones. Una relación agua/cemento baja conduce a un hormigón de mayor resistencia, sin embargo, podría dificultar su trabajabilidad. De lo contrario, un exceso de agua en el amasado aumentaría la porosidad del hormigón. Para su correcto amasado y fraguado es siempre necesaria una cantidad mínima de agua.

2.1.4. Aditivos

Los aditivos son compuestos inorgánicos u orgánicos que se añaden en estado sólido o líquido junto al resto de componentes de la mezcla de hormigón, en una proporción inferior al 5% en peso de cemento. Su finalidad es modificar alguna propiedad del hormigón para mejorar sus prestaciones.

2.2. CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA ACERO-HORMIGÓN

En el hormigón, debido a un proceso de naturaleza esencialmente electroquímica, se genera sobre la superficie del acero una capa de óxido pasivante, auto-regenerable y de muy pequeño espesor que lo protege frente a la corrosión. El efecto de la elevada alcalinidad de la disolución que contienen los poros del hormigón (pH entre 12-14) posibilita que el acero permanezca en estado pasivo, tal y como se observa en el diagrama de Pourbaix de la Figura 2. Por tanto, se origina dicha capa protectora de forma espontánea.

La acción protectora de la capa pasivante es inmune al daño mecánico de la superficie del acero. Sin embargo, puede ser destruida mediante la carbonatación del hormigón o mediante la presencia de iones cloruro, como se explicará con mayor detalle más adelante. El acero de refuerzo estaría entonces despasivado.

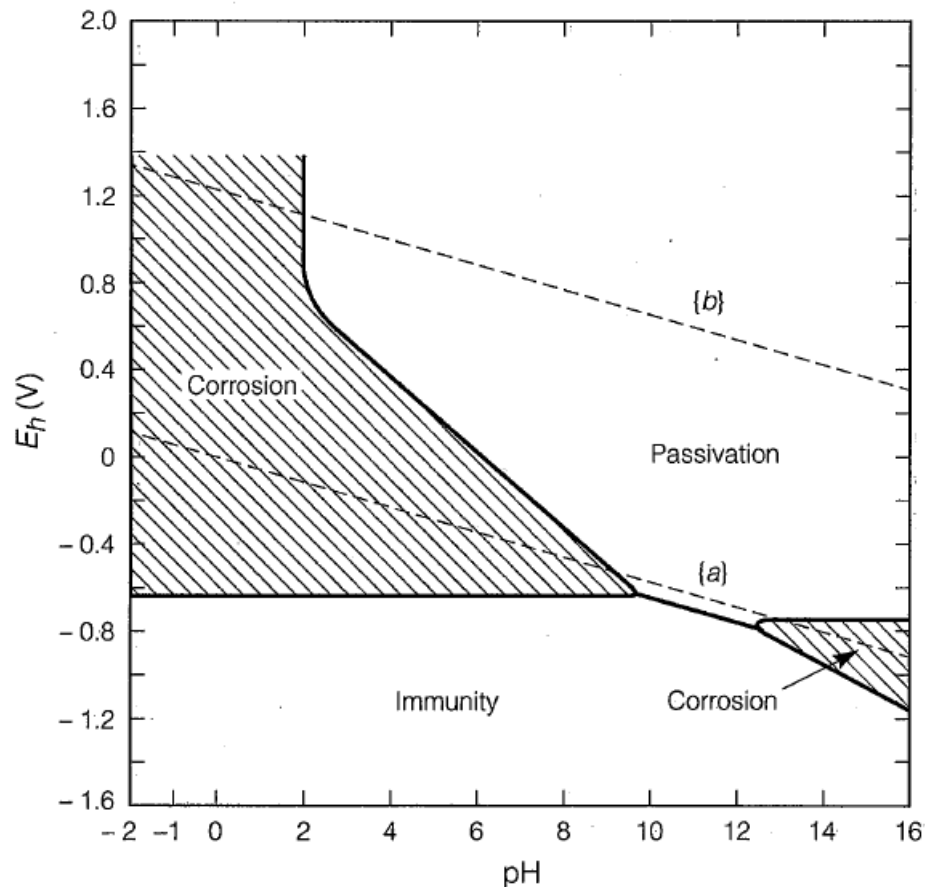


Figura 2: diagrama de Pourbaix para el sistema hierro/agua [4].

Cuando el hormigón fragua se contrae y presiona fuertemente las barras de acero, generándose además una fuerte adherencia química. Habitualmente, las barras están corrugadas (resaltos en su superficie) lo que mejora su adherencia mecánica con el hormigón.

El coeficiente de dilatación del hormigón es similar al del acero, siendo despreciables las tensiones internas generadas por cambios de temperatura.

Debido al embebido al que se someten las barras de acero al estar rodeadas por el hormigón, se impide el fenómeno de pandeo, de forma que se mejoran las características del acero para su empleo en estructuras.

3. ACEROS USADOS COMO REFUERZO EN HORMIGÓN

3.1. ACEROS AL CARBONO

Los aceros al carbono o no aleados son un grupo de aceros con una proporción de carbono inferior al 2%. Debido sus propiedades mecánicas en cuanto a dureza y resistencia a las sollicitaciones (fuerzas tanto estáticas como dinámicas), se emplean principalmente como aceros de construcción.

La composición de estos aceros es meramente hierro y carbono, sin elementos de aleación, y aunque tienen una templabilidad mediocre, son considerablemente más baratos que los aceros aleados. Dependiendo de su composición en carbono, se clasifican en tres tipos:

Aceros de bajo Carbono: con porcentaje en C inferior al 0,2%.

Aceros medios en Carbono: la proporción entre 0,2-0,5% de C

Aceros de alto Carbono: con un contenido de C superior al 0,5%

Otra forma de clasificarlos es según la microestructura correspondiente al diagrama de equilibrio, estos aceros binarios Fe-C resultan ser: plenamente ferríticos (si $C < 0,0218\%$), ferrito-perlíticos (para %C entre 0,1-0,5%), perlito-ferríticos (si el carbono está comprendido entre 0,5%-0,77%) o cemento-perlíticos (para $C > 0,77\%$) [5].

3.1.1. Comportamiento frente a corrosión

Debido a la baja composición de aleantes en los aceros al carbono, su resistencia a la corrosión generalizada en muchos ambientes es baja. La corrosión en contacto con la atmósfera, en medios acuosos o la corrosión embebidos en hormigones o suelos serán los ambientes más habituales a los que deban enfrentarse los aceros al carbono, según sus aplicaciones.

La corrosión en medios acuosos dependerá principalmente de la acidez del medio. A pH bajos y neutros, se imposibilita la formación de la película protectora. En cambio, a pH altos, la velocidad de ataque se reduce drásticamente, ya que se favorece la creación de esta capa protectora. Este efecto se observa en el diagrama de Pourbaix de la Figura 2.

Por último, la respuesta de los aceros al carbono frente a corrosión en estructuras enterradas dependerá de la composición del suelo y de su contenido en humedad u oxígeno, conductividad eléctrica, acidez o sales disueltas. En líneas generales, cuanto mayor sea la proporción de estos agentes, más corrosivo será el suelo.

3.1.2. Aplicaciones

Con relación a la producción mundial de aceros, los aceros al carbono constituyen el grupo más importante. El reparto de consumo mundial de aceros es aproximadamente en un 80% de aceros al carbono, y el 20% restante lo comprenden los aceros de media y alta aleación (aceros inoxidables, aceros para herramientas, aceros bonificados y aceros especiales) [5].

Las aplicaciones más comunes son en la producción de hierros comerciales, barras corrugadas para construcción, tirantes para hormigón armado, almas de acero para conductores eléctricos, vigas y toda clase de perfiles largos (como railes de ferrocarril), plancha y chapa para la construcción de barcos, plataformas marinas, tanques de almacenamiento, tuberías, carrocerías de automóvil, etc.

3.2. ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidables son aleaciones de acero que contienen un mínimo de 10-12% de cromo y que poseen una excelente resistencia a la corrosión. Esta resistencia es producto de la formación de una capa superficial de óxido de cromo muy fina, adherente, poco permeable y de mayor volumen que el sustrato metálico al que envuelve. Esta película impide que la corrosión de los aceros penetre desde el exterior hacia el interior [6].

Los aceros inoxidables reciben esta denominación debido a su comportamiento en medio acuoso. En ese medio el hierro puro tiende a pasar a la forma iónica (diagrama de Pourbaix, Figura 2). En cambio, para contenidos superiores al 12%, el Fe se reviste de una capa de óxido con alto contenido en Cr, de espesor inferior a 10 nm y, por tanto, es invisible.

Por otro lado, la película protectora es también resistente frente a ácidos oxidantes y numerosas soluciones salinas. Si la película pasiva resultara dañada, volvería a regenerarse siempre que el ambiente fuera lo suficientemente oxidante y el oxígeno entrara en contacto con la aleación. La película, en cambio, no resiste frente a los ácidos reductores.

La resistencia a corrosión de los aceros aumenta con el contenido de cromo. Para un mismo contenido de Cr, esa resistencia disminuye al aumentar el porcentaje en carbono de los aceros. La causa es el fenómeno de sensibilización producido cuando el acero sufre un tratamiento térmico entre 500 - 800°C y posterior enfriamiento lento. De esta forma, se aminoran los contenidos de Cr en las zonas contiguas a los carburos precipitados; y esas zonas, ya con menos de 12% resultarán anódicas [5].

Los aceros inoxidable se dividen en cuatro familias en función de su composición y su estructura cristalina: austeníticos, ferríticos, martensíticos, y austeno-ferríticos o dúplex. Estos grupos se describirán en los siguientes apartados.

En las aplicaciones industriales, la elección de uno u otro tipo de aceros vendrá determinada no sólo por requerimientos de resistencia de oxidación y corrosión sino también por requisitos físicos, propiedades mecánicas, características de conformación en frío y en caliente, soldadura, precio, etc.

3.2.1. Aceros austeníticos

Los aceros inoxidable austeníticos poseen una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Son aceros con un contenido en cromo, entre el 16% y el 25%, con el suficiente níquel, más la posibilidad de contener manganeso y/o nitrógeno para permanecer austeníticos a cualquier temperatura. Como consecuencia de su estructura cristalina FCC, su alargamiento a rotura supera al de los aceros inoxidable ferríticos o martensíticos. Se caracterizan por su elevada tenacidad, incluso a temperaturas criogénicas. Tienen una buena resistencia a la corrosión, un comportamiento no magnético debido a su estructura austenítica y además presentan gran facilidad para ser soldados. Por el contrario, tienen una baja resistencia a tracción y son susceptibles a la fisuración por corrosión bajo tensiones.

Por su baja energía de defectos de apilamiento, la estructura micrográfica correspondiente al estado recristalizado se caracteriza por granos poligonales con maclas de origen térmico en su interior, tal y como se muestra en la Figura 3.

Resulta determinante para elegir aceros inoxidable austeníticos su excelente resistencia a la corrosión. Sin embargo, su fabricación es más costosa y su precio relativamente elevado.

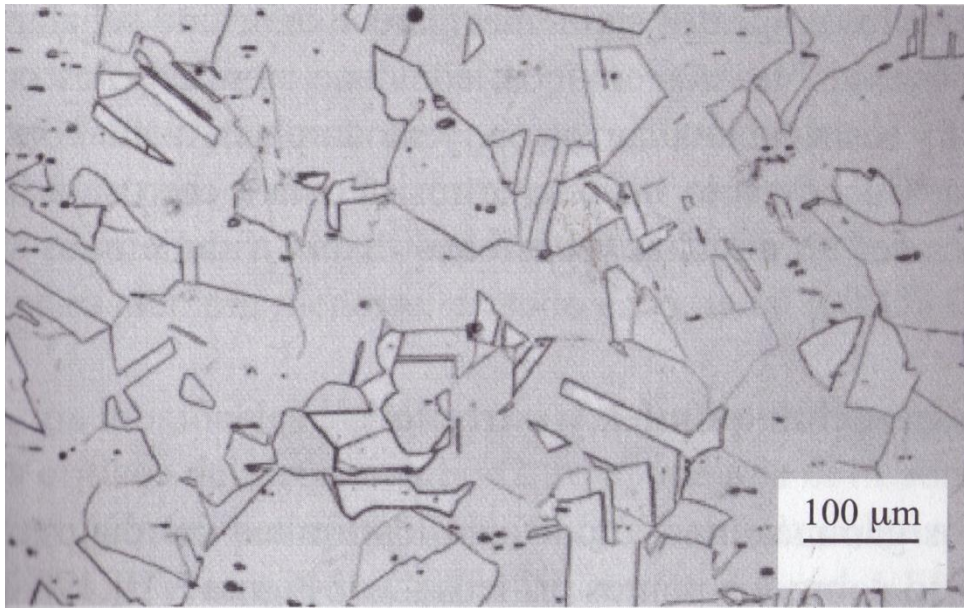


Figura 3: microestructura del acero inoxidable austenítico [5].

3.2.1.1. Comportamiento frente a corrosión

En líneas generales, la resistencia a corrosión atmosférica de los aceros inoxidables austeníticos es notablemente mejor que la de los ferríticos, y por supuesto, que la de los martensíticos.

Los austeníticos ofrecen un excelente comportamiento a la corrosión por picadura en medios cloruros, salvo en condiciones muy severas. En cambio, son muy sensibles a la corrosión bajo tensiones que tiene lugar transgranularmente. Este tipo de corrosión es peligrosa porque no suele revelarse hasta que la fisuración alcanza un carácter catastrófico. La resistencia frente a esta corrosión puede mejorarse si se disminuye el contenido de intersticiales del acero (carbono y nitrógeno); o si se aumenta el contenido en níquel por encima del 10% (curiosamente también mejora si el Ni es inferior a 8%) [5]. La adición de molibdeno también mejora la susceptibilidad a la corrosión por picaduras, ya que permite la formación de una capa pasiva más resistente.

Por otro lado, en los austeníticos puede suceder el fenómeno de corrosión intergranular tras la sensibilización. Cuanto mayor es el grano, más intensa es la precipitación de carburos en su contorno.

Al producirse la corrosión por picadura en esas zonas, localizadas a lo largo del borde de grano, pueden desagregarse los granos superficiales produciendo oquedades. Para dar remedio a este problema, existen diversas soluciones como la disminución del

contenido en carbono, o estabilización con elementos carburígenos como titanio o niobio.

3.2.1.2. Aplicaciones

El acero inoxidable del tipo AISI 304 es el más representativo de este grupo de aleaciones. Posee una buena resistencia a la corrosión atmosférica y se emplea de forma significativa en la industria química, alimentaria y médica.

Cuando las condiciones de servicio exigen una mayor resistencia a la corrosión por picaduras se emplea el acero inoxidable del tipo AISI 316. Principalmente se utiliza en diversos procesos industriales, como por ejemplo, en la elaboración del papel o en la industria alimentaria. No obstante, por motivos económicos, el AISI 316 está siendo desplazado en algunas aplicaciones por dúplex de baja aleación.

Otras aplicaciones de los aceros inoxidables austeníticos son los sistemas de conducción de agua de mar, construcción de elementos estructurales de plataformas en alta mar, etc.

3.2.1.3. Aceros austeníticos de bajo grado de aleación

Uno de los principales inconvenientes de los aceros austeníticos tradicionales es el encarecimiento de su precio por el contenido en níquel. Para solventarlo, vieron la luz nuevos con un contenido reducido en este elemento.

En concreto el acero tipo AISI 204Cu presenta unas excelentes propiedades mecánicas en comparación con los austeníticos tradicionales, siendo su contenido en níquel un 80 % inferior. Además, el menor contenido en níquel es compensado con la adición de cobre, nitrógeno y manganeso que permite la solubilización del N para mantener la microestructura austenítica. Además, estos elementos mejoran el comportamiento a la corrosión por picaduras de los aceros inoxidables.

3.2.2. Aceros ferríticos

Los aceros inoxidables ferríticos presentan una microestructura de ferrita, cuya estructura es cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Su contenido en cromo oscila entre el 15% y el 30%. Su composición en carbono es la menor posible a fin de evitar la formación de carburos en estado sólido, que aminoran su inoxidableidad.

Este tipo de aceros posee unas propiedades moderadas o mediocres de tenacidad, ductilidad y soldadura. Son magnéticos y relativamente frágiles, no endurecibles mediante tratamiento térmico y fáciles de conformar en frío.

Sin embargo, tienen una buena resistencia a la corrosión generalizada. Se comportan bien en atmósferas oxidantes (ya sea en entornos rurales o urbanos), aunque en medios reductores se comportan peor que los inoxidables austeníticos. No obstante, los inoxidables ferríticos son muy sensibles a la corrosión por picadura, principalmente debido al contacto con aguas que contengan halogenuros. Al igual que los austeníticos, los ferríticos sufren de corrosión intergranular.

A diferencia de los austeníticos, estos resultan casi inmunes a la corrosión bajo tensiones en medios salinos, y además, por ser menos aleados, resultan más baratos. Por ello, se justifica un amplio empleo de estos aceros en refinerías y plantas químicas a pesar de su baja tenacidad o soldabilidad.

Los tipos más representativos son el AISI tipo 430 y el AISI 434 con contenidos en Cr en torno al 18%. El acero AISI 434 posee Mo a diferencia del AISI 430, y por lo tanto, posee mejor resistencia a la corrosión por picaduras.

En los últimos años, se han desarrollado aceros inoxidables ferríticos diseñados especialmente para su empleo en la fabricación de tubos de condensadores para agua de mar. Aleaciones para esta aplicación suelen tener contenidos de Cr > 26% y Mo > 3% y se les denomina aceros inoxidables súper-ferríticos [5].

3.2.3. Aceros martensíticos

Los aceros inoxidables martensíticos, son un tipo de aceros magnéticos con una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT). La principal característica de los aceros inoxidables martensíticos es su gran dureza y resistencia al desgaste y además, por su estructura pueden ser tratados térmicamente. Para prevenir la corrosión y aumentar la resistencia se pueden adicionar elementos como Mo y Ni.

Son aleaciones que tienen una estructura austenítica a elevadas temperaturas y que puede ser transformada a martensita después de un tratamiento térmico de temple, elevando su dureza y resistencia al desgaste. El contenido de carbono de estas aleaciones varía en un amplio rango (entre 0.15% y 1% C), mientras que el contenido de Cr suele oscilar entre el 12% y 18%.

Cuanta mayor dureza y resistencia mecánica se desee, mayor ha de ser el contenido en carbono del acero. En consecuencia, estos aceros resultan ser mecánicamente más resistentes que los aceros ferríticos inoxidables.

En cambio, cuanto mayor sea su composición en C peor será su resistencia a corrosión, no sólo por la estructura martensítica obtenida tras el temple, sino también porque después del revenido presentan una mayor susceptibilidad a la sensibilización. En términos generales, se puede decir que los aceros inoxidable martensíticos presentan una menor resistencia a la corrosión que las demás familias de aceros inoxidables.

Los tipos más representativos son el AISI 410 que junto al AISI 431 pueden ser empleados en la fabricación de pernos, ejes de bombas, válvulas, alabes de turbinas a gas y vapor. Los aceros AISI 420 y 440 son de alto contenido de carbono ($>0,2\%$ C) y se emplean generalmente como acero para cuchillería.

3.2.4. Aceros dúplex

Los aceros inoxidables dúplex, también denominados austeno-ferríticos, como su propio nombre indica están constituidos por una microestructura bifásica: ferrita y austenita, tal y como se observa en la Figura 4. En ella, se aprecia la ferrita como fase continua en la cual se aloja la austenita en fase discontinua. Esto les aporta una combinación de características que cada fase por sí sola no puede alcanzar [7]. Son aleaciones magnéticas de Fe-Cr-Ni (también Mo pero cada vez más en desuso).

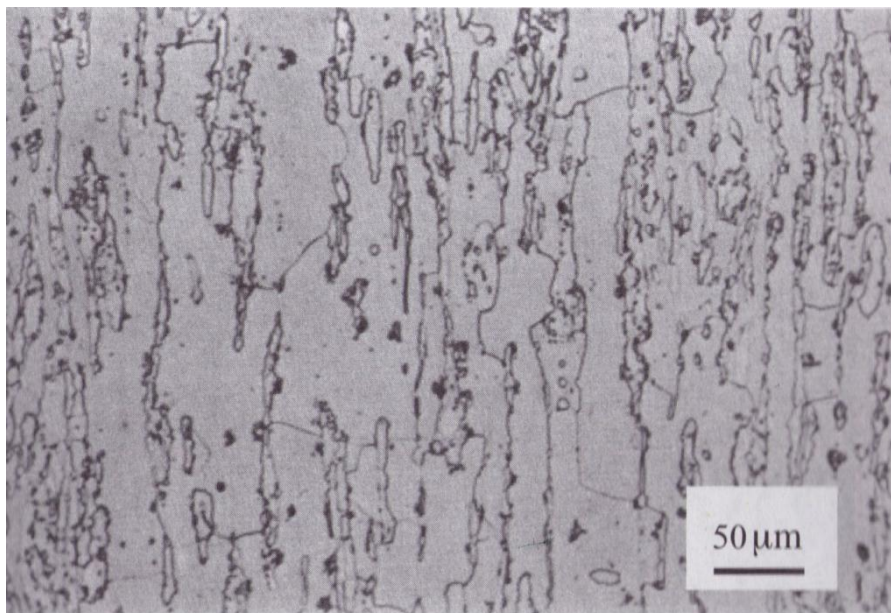


Figura 4: microestructura del acero Inoxidable dúplex, con estructura de austenita recristalizada en matriz ferrítica [5].

El cromo en este tipo de aceros varía entre el 17% y el 30%. La composición de níquel está entre el 3% y el 6% y el carbono se mantiene en cantidades inferiores al 0,08%. El Mo es otro elemento común en los dúplex más tradicionales. Debido al precio elevado por la presencia de Ni, se han desarrollado dúplex más modernos y económicos sustituyendo dicho elemento por Mn y N.

Los aceros austeno-ferríticos presentan unos valores elevados del límite elástico, de dos a tres veces mayor que el de los aceros inoxidable austeníticos, mientras que la resistencia a la tracción es similar. La tenacidad de estos aceros es intermedia entre los austeníticos y los ferríticos, presentando una temperatura de transición tanto más elevada cuanto mayor es el contenido de ferrita.

3.2.4.1. Comportamiento frente a corrosión

La resistencia a la corrosión de estos aceros, en la mayoría de los medios corrosivos, es superior a la de los austeníticos (exceptuando los dúplex de baja aleación). Además, son insensibles a fenómenos de corrosión intergranular. También es importante su comportamiento frente a la corrosión bajo tensiones en ambientes con alta concentración de cloruros, claramente superior al de los aceros austeníticos, y en presencia de fuertes agentes reductores.

3.2.4.2. Aplicaciones

Debido a sus características, estos aceros tienen gran interés en aplicaciones que requieren un material que combine buena resistencia a la oxidación y corrosión con buenas propiedades mecánicas.

Un ejemplo de ello es la aplicación del dúplex tipo AISI 2205 (con un contenido aproximado en Cr del 22%, en Ni del 6% y Mo del 3%) en la fabricación de tanques de almacenamiento para buques de carga, donde ha mostrado tener una resistencia superior al acero inoxidable austenítico 317 LN y ha permitido un ahorro significativo en peso de la estructura.

En la industria alimentaria ha sido importante su aplicación, ya que los aceros inoxidables dúplex del tipo AISI 2304 y 2205 pueden reemplazar de forma ventajosa a los aceros austeníticos del tipo 304L y 316L, reduciendo el riesgo de corrosión bajo tensión y de contaminación del proceso productivo. Actualmente, es creciente el uso del tipo 2304 en la industria desalinizadora, aplicaciones marinas o procesos de producción, donde está desplazando al austenítico 316.

3.3. SOLDADURAS

La soldadura es el proceso de fabricación en el cual se realiza la unión entre dos elementos, de tal forma que se establece una continuidad entre las partes a unir. En el caso de soldadura de metales, habitualmente la unión se consigue a través de la fusión de ambas partes, ya sea con o sin material de aporte. Por consiguiente, la continuidad metálica se basa en la ausencia de todo material no metálico entre los elementos unidos, aunque esto no implica que haya homogeneidad en la composición química.

Cuando dos elementos se unen por soldadura de fusión, el material de las placas sufre calentamiento hasta el punto de fusión, para luego enfriarse de nuevo a una velocidad que depende de diversos factores: composición de los materiales a unir y del material de aporte (en caso de existir), el nivel de calentamiento (pico de temperatura), diseño y geometría de la unión, y condiciones del ambiente. Además, han de tenerse en cuenta los posibles procesos termo-mecánicos que hayan sido aplicados previamente sobre los materiales a unir. El conjunto de estos factores influirá en la estructura de la zona de unión.

3.3.1. Estructura de la zona de unión

Generalmente, en el método de soldadura de fusión de metales, se diferencian diversas regiones dependiendo de las transformaciones que sufren en composición y estructura, tal y como aparece en la Figura 5, y que son descritas a continuación [8]:

- Metal fundido: zona de unión entre los elementos, donde los metales han pasado a estado líquido al alcanzar el punto de fusión por efecto del calentamiento durante la soldadura. Cuando se utilizan métodos de soldadura con aporte de materiales, el volumen de metal fundido es la suma del material base líquido más el metal de aporte.
- Zona afectada por el calor (ZAC): es la región del metal base en la cual se transmite parte el calor producido por la soldadura, de forma que se modifica la estructura y composición de dicha región sin llegar al punto de fusión del material.
- Metal base no afectado: zona más alejada donde la cantidad de calor transmitido desde la soldadura no es suficiente para modificar la estructura y composición del material de partida.

Cada una de estas regiones está caracterizada por un tipo de microestructura diferente, y por tanto, poseen distintas propiedades mecánicas. El tipo de estructura y anchura de cada región depende en parte del ciclo térmico sufrido. Sin embargo, los cambios en el ZAC también dependen del grado de deformación previo del material. El comportamiento en la zona de recristalización durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento sufrido durante el proceso de soldadura depende de si previamente al material original se le aplicó, por ejemplo, un laminado en frío o un recocido.

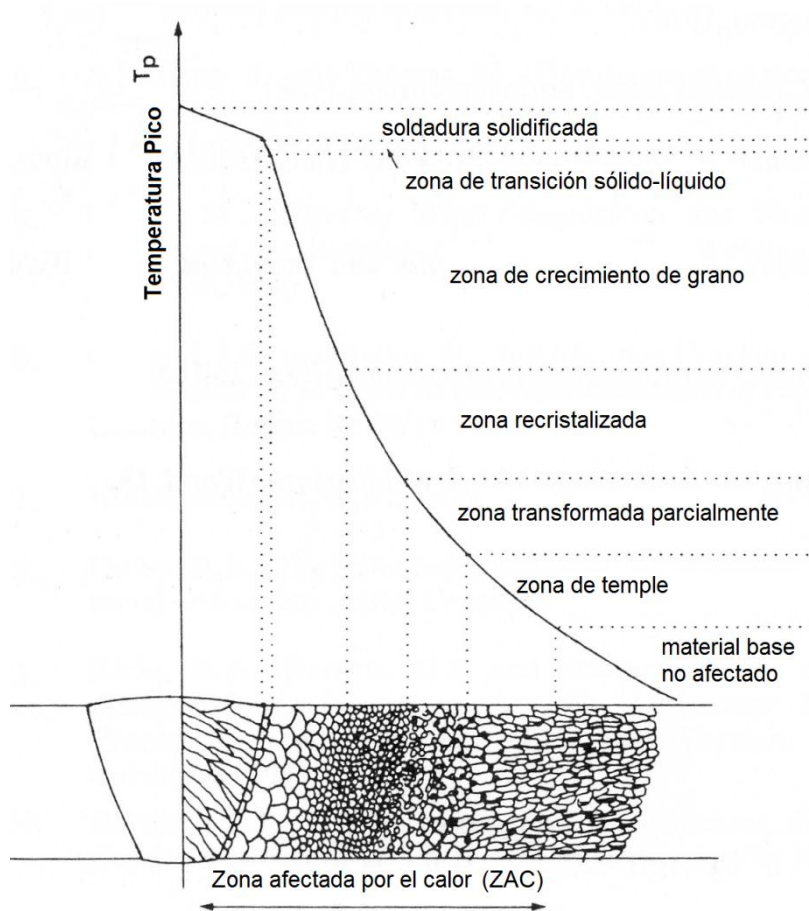


Figura 5: diagrama esquemático de las distintas regiones que componen el ZAC [8].

El inicio y extensión de la zona de crecimiento de grano está influenciada por la presencia de precipitados y de su solubilidad a altas temperaturas. Por ello, para entender la composición del ZAC es necesario considerar el comportamiento de la microestructura del metal base respecto al ciclo térmico completo.

3.3.2. SMAW: soldadura con electrodo revestido

El proceso de soldadura SMAW (por sus siglas en inglés “*Shielded Metal Arc Welding*”) es uno de los métodos más comunes de soldadura con arco eléctrico ya que se efectúa de forma manual, así como no requiere de equipos complejos o demasiados recursos, y por ello, su coste es bajo. Todas estas ventajas permiten una fácil aplicación en obra. Este método es muy útil para la soldadura de metales ferrosos e incluso de algunos no ferrosos.

El proceso consiste en el empleo de un electrodo revestido para generar un arco eléctrico entre éste y la pieza a soldar. Dicho electrodo está compuesto de un núcleo metálico recubierto de una capa de aglutinantes de silicatos, así como de otros compuestos que puedan contener fluoruros, carbonatos, óxidos o aleantes metálicos. Dicha capa tiene diversas funciones [9]:

- Estabiliza el arco de soldadura
- Proporciona protección contra la contaminación atmosférica durante el estado fundido y durante la solidificación, gracias a que recubre el metal soldado con una capa de escoria.
- Proporciona desoxidantes y agentes fundentes para limpiar la soldadura y evitar el crecimiento excesivo del grano en el metal depositado.
- Es una fuente de elementos aleantes que enriquecen la soldadura.

Como se ya se ha comentado, la soldadura por SMAW es un proceso manual. En ella, el extremo desnudo del electrodo se sujeta en el porta-electrodo, que está conectado a la fuente de alimentación. La otra toma de la fuente de alimentación está conectada a la terminal de trabajo. El arco eléctrico se origina por el contacto del electrodo con la superficie de trabajo y a continuación, dicho arco se establece entre ambas superficies con una longitud alrededor de 2-3 mm, ionizando el gas entre los dos extremos eléctricos durante el proceso. El arco resultante genera calor suficiente para fundir el metal de trabajo y el electrodo.

Cuando el metal se funde parcialmente, las gotas del electrodo se transfieren del arco al baño de metal fundido, siendo protegido de la atmósfera por los gases producidos en la descomposición del revestimiento. La escoria fundida flota en la parte superior del baño de soldadura, desde donde protege al metal depositado de la atmósfera durante el proceso de solidificación. La escoria debe eliminarse después de cada pasada de soldadura.

Se fabrican cientos de tipos diferentes de electrodos, a menudo conteniendo aleaciones que proporcionan resistencia, dureza y ductilidad a la soldadura. El proceso se utiliza principalmente para unir estructuras de acero, en construcción naval y, en general, para trabajos de fabricación metálica. A pesar de ser un proceso relativamente lento debido a los cambios del electrodo y a tener que eliminar la escoria, aún sigue siendo una de las técnicas más flexibles, así como tiene la ventaja de poder utilizarse en zonas de difícil acceso.

3.3.3. Soldadura en aceros inoxidables austeníticos

La soldadura de aceros austeníticos no plantea demasiados problemas. Sin embargo, no puede decirse que sean aceros de fácil soldabilidad ya que su coeficiente de dilatación sobrepasa el 30% respecto al de los aceros ordinarios de bajo carbono, y su conductividad térmica también es baja (25% menor respecto a éstos). Por ello, en la soldadura de aceros austeníticos, sobre todo para grandes espesores, se producen tensiones y deformaciones mayores que en los aceros dulces ordinarios.

Por otro lado, la soldadura de aceros austeníticos comporta riesgo de sufrir sensibilización, como resultado de permanecer en temperaturas entre 750° y 550°C en las zonas críticas para la precipitación de carburos de cromo. Riesgo que se acentúa cuando se trata de soldar grandes secciones, ya que para su realización se debe prolongar la permanencia a esas temperaturas [5].

Por otro lado, en la soldadura por arco de aceros austeníticos, conviene emplear un electrodo de composición dúplex en lugar de uno austenítico 100%. De esta forma, el cordón de soldadura resultante evita que elementos tales como S, P, Si, Nb contenidos en el metal se agreguen a los espacios interdendríticos, debido a la baja conductividad térmica y el elevado coeficiente de dilatación de la austenita, que provoca pérdida de resistencia mecánica y la creación de tensiones desfavorables. Además, favorece la existencia de bordes de grano, de tal forma que la cantidad total de carburos precipitados por sensibilización se hará de un modo más discontinuo, favoreciendo las propiedades de resistencia frente a corrosión.

3.3.4. Soldadura en aceros inoxidables dúplex

Como se ha explicado en el punto 3.2.4, los aceros inoxidables dúplex reúnen las mejores cualidades mecánicas y de resistencia a la corrosión de las fases ferrítica y austenítica debido a una composición en un 50% aproximadamente de cada una. Sin embargo, cuando se realiza un proceso de soldadura en este tipo de aceros, dependiendo de las condiciones del ciclo de calentamiento-enfriamiento ocurrirán

cambios en esta composición. De esta forma, tras una soldadura, variaciones de entre 20 y 70% de ferrita son normales. Las soldaduras con este contenido de ferrita tienen buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

En cambio, soldar con un metal de aporte “equivocado” o con poca cantidad de éste puede provocar un contenido de ferrita por encima del 70%. Esto conlleva el riesgo de obtener una menor ductilidad y resistencia a la corrosión.

La ferrita se forma entre 350 y 525°C. Este hecho puede tener un efecto de fragilización y un impacto negativo en la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, se debe evitar la exposición innecesaria a estas temperaturas. En la soldadura normal, el tiempo de exposición a estas temperaturas es relativamente corto. Sin embargo, existe un riesgo evidente si el metal es sometido a un tratamiento térmico posterior.

3.3.5. Soldadura en aceros al carbono

En los aceros al carbono, la soldabilidad está directamente ligada a su contenido en C, así como a la velocidad con la que se realiza el ciclo calentamiento-enfriamiento en la unión. Ambos factores afectan en la producción de martensita en el ZAC, y en consecuencia, a la dureza de la región.

En el caso de los aceros de bajo carbono con contenido en C menor del 0,2% la soldabilidad es relativamente buena ya que su dureza es baja. Generalmente no requieren de procesos de precalentamiento ni postcalentamiento. No obstante, si la velocidad de enfriamiento es excesiva en la unión, puede dar lugar a fisuras bajo el cordón de soldadura, ya que la dureza en dicha zona es mucho mayor que en el metal base no afectado por el calor.

Para valores de en torno al 0,3% de C la soldabilidad sigue siendo buena, aunque aumenta el riesgo de fisuración bajo el cordón debido a que la diferencia de dureza es cada vez más notoria entre la región de soldadura y el metal base.

En aceros de medio carbono, contenido de 0,3 a 0,5% de C, la soldabilidad cambia drásticamente. A medida que aumenta la proporción de carbono, se forman en el ZAC cada vez mayores cantidades de martensita de elevada dureza. Esta región será además muy poco tenaz, de tal forma que es susceptible de sufrir rotura en frío. Para solucionarlo se debe aplicar un precalentamiento, o bien controlar la velocidad de enfriamiento.

En aceros de alto carbono (contenido superior al 0,5% de C), la soldabilidad es mediocre debido a su elevada dureza, y por ello, son muy sensibles a sufrir fisuración tanto en el ZAC como en la unión de soldadura [10].

4. DURABILIDAD DE LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

4.1. CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS

El principal problema del hormigón armado es la eventual corrosión de las armaduras embebidas en él, influyendo negativamente en la durabilidad de las construcciones y siendo causa de gran cantidad de patologías y elevados costes de reparación de las mismas.

Debido a la porosidad del hormigón, los agentes agresivos pueden penetrar desde la atmósfera hasta las armaduras. Se inicia así la corrosión del metal de refuerzo que, por efecto de estos agentes, se rompe la capa protectora de óxido pasivante que la recubre. La pérdida de esta película pasiva se debe a dos causas fundamentales:

- La carbonatación del hormigón
- La penetración de cloruros procedentes de medios salinos.

La incidencia de los agentes agresivos (CO_2 , Cl^-) que se produce a través de la estructura porosa del hormigón queda reflejada en la Figura 6. Por otra parte, es posible la penetración de estos agentes mediante un mecanismo diferente: cuando se generan grietas o fisuras expansivas desde la superficie del recubrimiento hasta la armadura. Este último caso, supone un camino de acceso mucho más rápido que en el caso de la penetración a través de los poros de hormigón, si bien, es cierto que sólo se inicia cuando aparecen fisuras por causas externas (por ejemplo, esfuerzos de tensión o compresión sobre la estructura).

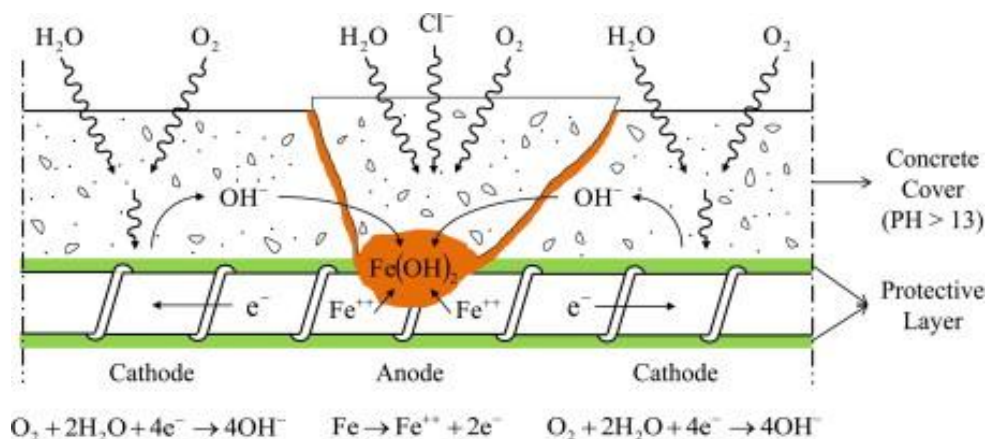


Figura 6: incidencia de agentes agresivos sobre el hormigón y armaduras [11].

Por otro lado, atendiendo a la superficie del área corroída, la carbonatación generalmente produce una corrosión de tipo generalizada. En cambio, el ataque de los cloruros se efectúa de forma localizada, siendo habitual la aparición de picaduras sobre la superficie de la armadura. En la Figura 7 se muestran esquematizados ambos fenómenos.

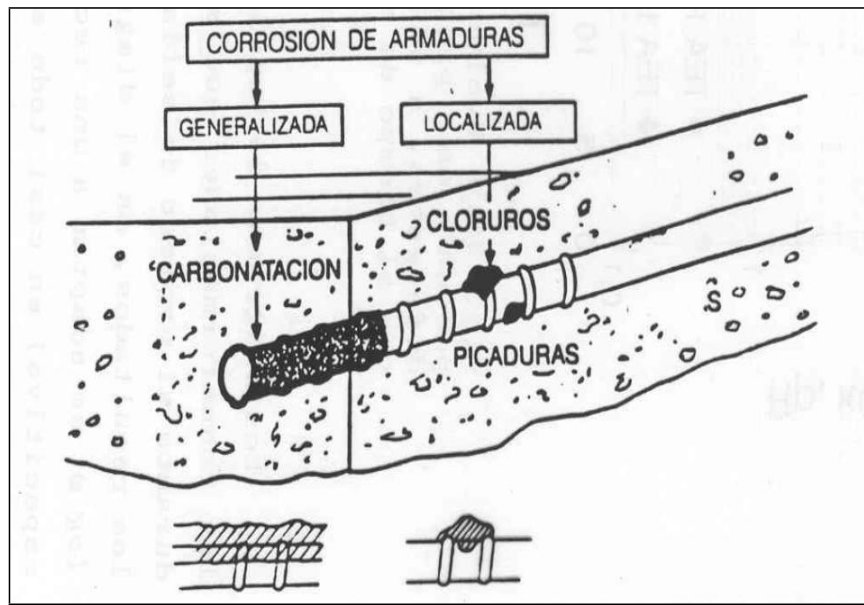


Figura 7: tipos de ataque por corrosión de armadura.

4.1.1. Carbonatación

El hormigón, con su ambiente altamente alcalino (pH entre 12 y 13), protege al acero de refuerzo embebido contra la corrosión. Esta protección se logra, tal como se ha descrito anteriormente, por la formación de la capa de óxido pasivo y estable sobre la superficie del acero.

La carbonatación es causada por la disminución del pH, que ocurre cuando el CO_2 atmosférico reacciona en presencia de la humedad dentro de los poros del hormigón combinándose con el hidróxido de calcio ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$), o también llamado "Portlandita" [3], (producido en la hidratación del cemento con alto pH) para formar carbonato de calcio CaCO_3 :



Cuando progresa la carbonatación hacia el interior del recubrimiento, la capa de óxido protectora deja de ser estable. A este nivel de pH (por debajo de 9,5), es posible que empiece la corrosión (ver diagrama Pourbaix de la Figura 2), resultando finalmente en un agrietamiento del hormigón.

La velocidad de penetración del frente de carbonatación al interior del hormigón es proporcional a su porosidad. Así mismo, la velocidad disminuye con el paso del tiempo debido a que el estrato carbonatado (menos poroso) protege al resto del hormigón del contacto con el exterior. La velocidad y profundidad de carbonatación son además influenciadas por una multitud de factores como la reserva alcalina del cemento, las variaciones de temperatura y la frecuencia con que se alteran los estados secos y los estados o periodos mojados de la superficie del hormigón.

4.1.2. Corrosión inducida por cloruros

En este proceso, se forma una celda de corrosión con una zona catódica en la cual se da el proceso de reducción y una pequeña área anódica, la picadura, donde se disuelve el acero. La Figura 8 muestra este proceso.

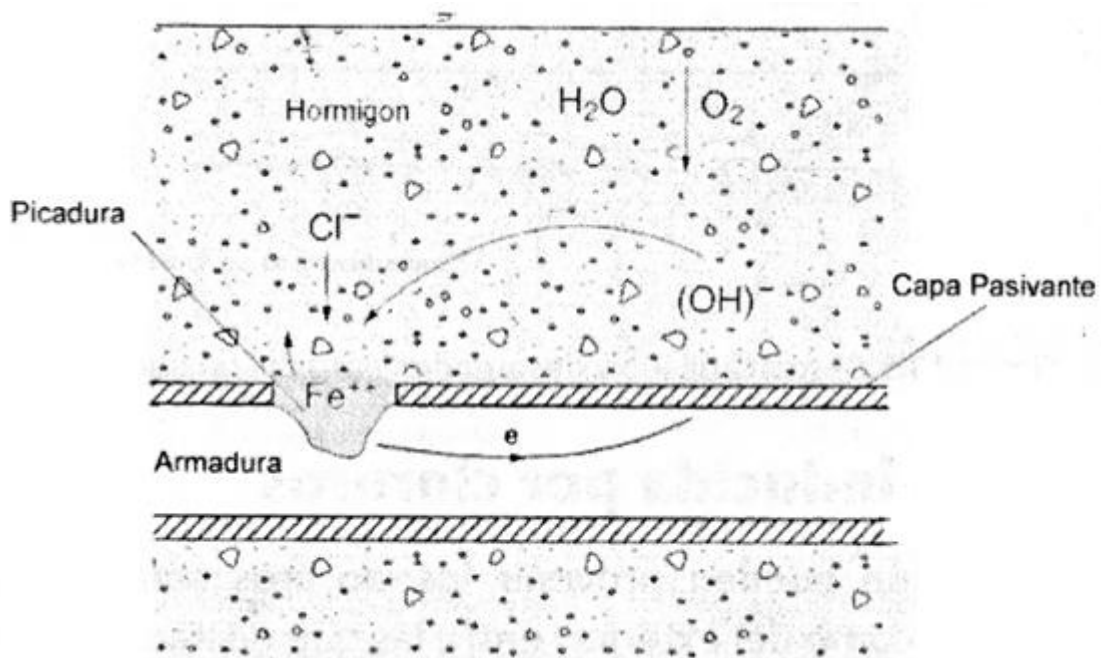


Figura 8: picadura de la armadura por cloruros [3]

El ion cloruro (Cl^-) penetra en el hormigón a través de la red de poros. Estos iones se disuelven en el agua que contienen los poros y avanzan hacia el interior por difusión u otros mecanismos de transporte, denominándose cloruros libres. Sin embargo, existe también la posibilidad de que los iones cloruros disueltos en los poros puedan reaccionar con las fases solidas del hormigón quedando inmovilizados. Estos últimos reciben el nombre de cloruros combinados.

Los cloruros libres son los más peligrosos porque pueden llegar a despasivar la armadura e iniciar la corrosión en forma de picadura: en presencia de los iones cloruro, la microquímica local se va pareciendo cada vez más a una disolución saturada de FeCl_2 , en la que se produce hidrólisis ácida. A partir de un cierto pH, según el diagrama de Pourbaix de la Figura 2, se rompe la pasividad, es decir, se desencadena la corrosión, cuya continuidad se mantiene siempre que existan cloruros en cantidad suficiente para mantener la acidez local. Cuando la relación molar de Cl^-/OH^- es superior a 0,6 aparentemente el acero deja de estar pasivo.

4.1.3. Factores acelerantes de la corrosión

La velocidad a la que se produce la corrosión puede ser muy variable de un caso a otro, siendo posible incluso que avance tan lentamente que no afecte a la vida útil de la estructura. La razón que explica la variabilidad en la velocidad de corrosión es la influencia de los siguientes factores [12,13]:

- El contenido de humedad, que va a determinar tanto la cantidad de oxígeno disponible en las proximidades de la armadura como la resistividad del hormigón.
- La proporción de cloruros
- La temperatura
- La formación de macropares galvánicos

4.1.3.1. Contenido en humedad

Una de las características del hormigón es su capacidad de absorción de la humedad ambiental. Sin embargo, es un material que se seca lentamente. Si la humedad exterior es constante, se puede llegar a establecer un equilibrio entre la contenida en el interior de los poros de hormigón y la humedad relativa ambiental. Por el contrario, cuando la humedad exterior no es constante, el equilibrio sólo se logra establecer entre la capa más externa del hormigón con la humedad del ambiente. Hay que destacar que el contenido en humedad es el factor que más influye en la velocidad de corrosión, de forma que se pueden considerar tres situaciones, cuyo esquema se muestra en la Figura 9.

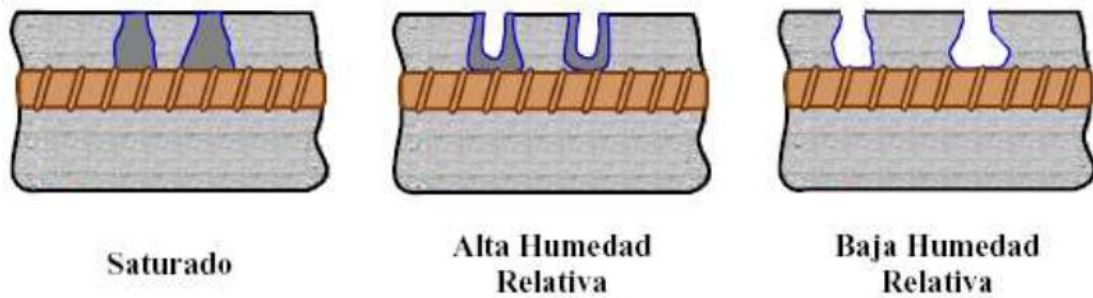


Figura 9: contenido en humedad de los poros de hormigón en función de la humedad ambiental.

- Poros saturados de humedad: a pesar de que la resistividad es la menor posible y que la formación de una pila de corrosión estará favorecida, sólo el oxígeno que se ha disuelto en el agua es el que puede entrar en contacto con la armadura. De este modo, el proceso está controlado por la velocidad de acceso del oxígeno, de tal forma que la corrosión se produce a velocidades moderadas o bajas.
- Poros con un alto grado de humedad: el acceso del oxígeno hasta la armadura es fácil pues la distancia de difusión es corta. Además, la baja resistividad del medio permite elevadas velocidades de reacción. Por tanto, las velocidades de corrosión son elevadas si el hormigón está carbonatado o la concentración de cloruros junto a la armadura ha superado su valor crítico.
- Poros con muy baja humedad: la resistividad es muy elevada y el proceso de corrosión se encuentra dificultado debido al control resistivo. En esta situación, la velocidad de corrosión también será baja a pesar de que el hormigón se encuentre carbonatado o contaminado con iones despasivantes.

4.1.3.2. Proporción de cloruros

Los iones cloruro son higroscópicos, es decir, tienen la capacidad de absorber humedad del medio circundante. Por tanto, al aumentar su concentración en el hormigón, se producirá una mayor contención de agua por parte de éste, con el consiguiente incremento del riesgo de corrosión del acero.

El aspecto cinético está condicionado, en general, tanto por la disponibilidad de oxígeno en la interfase acero-hormigón, como por la resistividad de éste, que limita el flujo iónico entre ánodos y cátodos locales.

4.1.3.3. Temperatura

Otro de los factores que aceleran los procesos de corrosión es la temperatura. Este factor actúa de dos formas: por un lado, la velocidad de transferencia de carga en la intercara metal-hormigón aumenta con ella y, por otro lado, se incrementa la movilidad de los iones. Sin embargo, un descenso de la temperatura puede provocar un incremento local de contenido en humedad, y si no se alcanza el grado de saturación en los poros, se llega a la situación más favorable para producir la corrosión, a temperaturas moderadamente altas.

4.1.3.4. Formación de macropares galvánicos

Se trata de macropilas de corrosión generadas entre dos áreas situadas a cierta distancia. Una de ellas está corroída y actúa como ánodo, y la otra actúa como cátodo y permanece pasiva. Cuando una situación como esta se produce sobre la estructura del hormigón, la corrosión propia de las macropilas (debidas al ataque por cloruros) se suma a la acción de la macropila, aumentando la velocidad de corrosión. El incremento que se produzca dependerá de los potenciales de corrosión del ánodo y del cátodo cuando empiece la acción de la macropila y de la resistencia óhmica entre ambos. Sin embargo, hay que matizar que debido a la resistividad del hormigón el efecto de los macropares galvánicos en la velocidad de corrosión es limitado.

5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

5.1. FUNDAMENTOS

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*”), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (AC) aplicada a un electrodo que se quiere caracterizar para determinar su respuesta.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. No obstante, en determinadas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial, corriente y tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser simulados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos equivalentes”.

La impedancia es un término que describe la relación entre potencial (V) y corriente (I). En sistemas donde se aplica corriente continua (DC), esta relación viene dada por la Ley de Ohm:

$$V = R I \quad (8)$$

Donde V tiene unidades en voltios (v), I en amperios (A) y R en ohmios (Ω).

En el caso de corriente alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$V = I Z \quad (9)$$

Donde se tiene que Z representa la impedancia del circuito, con unidades en ohmios. Cabe destacar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de

alterna depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de AC se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}).

De este modo, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de AC. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro importante en los cálculos matemáticos que involucra la técnica. Por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS se basan en medir la admitancia:

$$Y = \frac{1}{Z} \quad (10)$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario.

Por otro lado, los estudios de impedancia que utilizan la técnica EIS se desarrollan empíricamente a partir de construir una celda de ensayo con tres electrodos. Uno de los electrodos es el de trabajo (ET), es decir, aquel sobre cuya superficie tiene lugar el proceso corrosivo que nos interesa estudiar. Un segundo electrodo que se utiliza como referencia para medir el potencial (ER). Por último, un tercer electrodo también llamado contra-electrodo (CE), que permite cerrar eléctricamente el circuito (Figura 10).

El electrodo de trabajo se encuentra al potencial al que tiene lugar la corrosión libre (E_{corr}) del material metálico. Sobre este potencial constante se aplica otro de carácter sinusoidal de tan sólo unos pocos milivoltios de amplitud (así no se interfiere sobre la naturaleza del material) y cuya frecuencia se irá variando para lograr un barrido de frecuencias que permita la total determinación de los parámetros del circuito equivalente de la impedancia electroquímica del sistema (La impedancia, que depende de la frecuencia, actúa como función de transferencia para establecer la relación entre el potencial y la corriente).

El barrido de frecuencias más usual va desde los 10^5 Hz hasta 10^{-3} Hz.

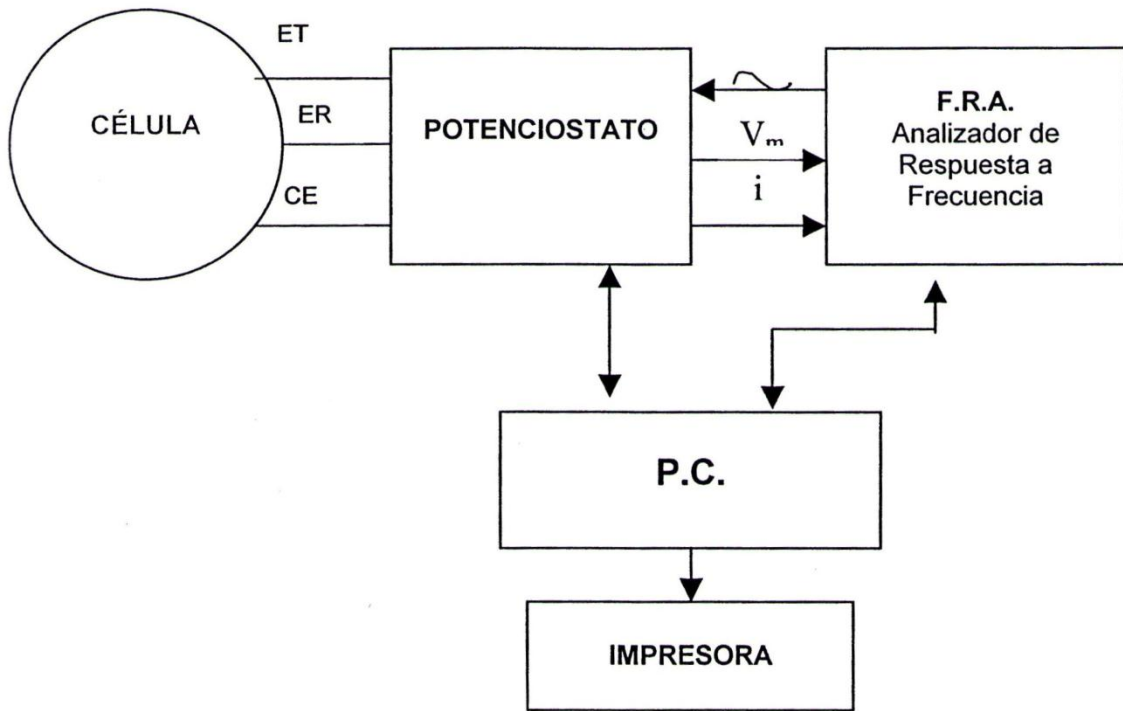


Figura 10: dispositivo experimental necesario para realizar un ensayo de impedancias según la técnica EIS [14].

5.2. PRINCIPIOS ELECTRODINÁMICOS DE CORRIENTE ALTERNA

A continuación se analizará la respuesta en el dominio del tiempo y de la frecuencia de los tres elementos pasivos simples: resistencia, inductancia y capacidad. La expresión de la corriente que circula por estos elementos en AC es [15]:

$$i(t) = \sqrt{2} I \cos(\omega t + \varphi_i) \quad (11)$$

Donde I es el módulo de la corriente, ω es la frecuencia angular en unidades rad/s, t es el periodo de la señal en segundos (s), y φ_i es el ángulo de desfase de la corriente.

La expresión de la tensión en cada uno de ellos será:

$$v(t) = \sqrt{2} I \cos(\omega t + \varphi_v) \quad (12)$$

Donde φ_v es el ángulo de desfase de la tensión.

De una forma más cómoda, las expresiones de la tensión y la corriente se escriben de forma fasorial (magnitud y ángulo de fase) del modo:

$$\begin{aligned} \bar{V} &= V \angle \varphi_v \\ \bar{I} &= I \angle \varphi_i \end{aligned} \quad (13)$$

A partir de estas expresiones y conociendo las relaciones entre $v(i)$ e $i(t)$ para cada elemento pasivo, se podrá determinar su respuesta senoidal.

5.2.1. Resistencia

La representación del elemento resistencia (Figura 11):

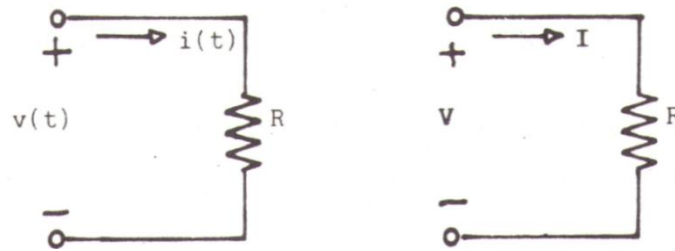


Figura 11: resistencia. (a) Dominio del tiempo, (b) dominio de la frecuencia [15].

De acuerdo con la ley de Ohm, la relación entre tensión (v), corriente (i) y resistencia (R) será:

$$v(t) = R i(t) \quad (14) \quad \text{En el dominio del tiempo}$$

$$V \angle \varphi_v = R I \angle \varphi_i \quad (15) \quad \text{En el dominio de la frecuencia}$$

De donde se deduce que $\varphi_v = \varphi_i$, es decir no hay desfase entre la tensión y la corriente circulante por la resistencia.

5.2.2. Inductancia

Se representa el elemento bobina o inductancia en la Figura 12 como:

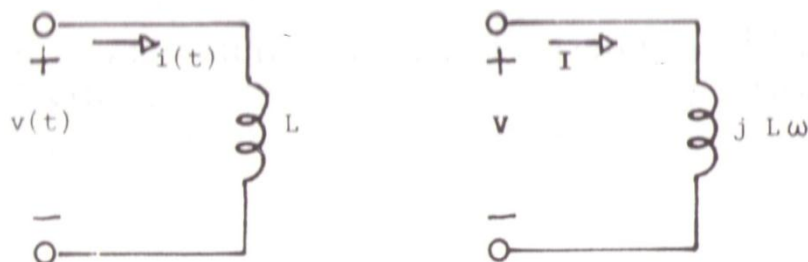


Figura 12: inductancia. (a) Dominio del tiempo, (b) dominio de la frecuencia [15].

La relación entre tensión y corriente será:

$$v(t) = L \frac{di(t)}{dt} \quad (16) \quad \text{En el dominio del tiempo}$$

En el dominio de la frecuencia se representa de la forma:

$$V \angle \varphi_v = j\omega L I \angle \varphi_i$$

$$\omega L I \angle \varphi_i = j\omega L I (\varphi_i + 90^\circ) \quad (17)$$

De donde se deduce que hay un desfase de $+90^\circ$ entre tensión y corriente.

5.2.3. Capacidad

Se representa el condensador o capacidad como (Figura 13):

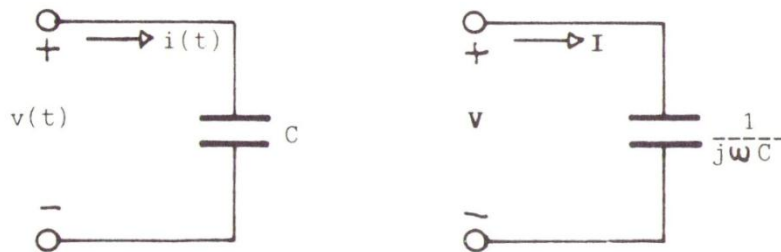


Figura 13: capacidad. (a) Dominio del tiempo, (b) dominio de la frecuencia [15].

La relación entre tensión y corriente:

$$v(t) = \frac{1}{C} \int i(t) dt \quad (18) \quad \text{En el dominio del tiempo}$$

En el dominio de la frecuencia:

$$V \angle \varphi_v = -\frac{1}{j\omega C} I \angle \varphi_i$$

$$-\frac{1}{j\omega C} I \angle \varphi_i = -\frac{1}{j\omega C} I \angle (\varphi_i - 90^\circ) \quad (19)$$

De donde se deduce que hay un desfase de -90° entre tensión y corriente.

5.3. IMPEDANCIA Y ADMITANCIA COMPLEJA

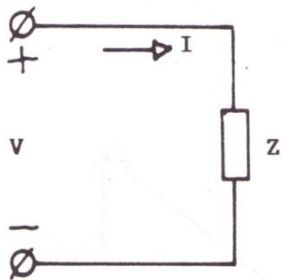
Las relaciones de tensión e intensidad $V = f(I)$ de los elementos pasivos simples calculadas en el apartado anterior son de la forma:

$$V \angle \varphi_v = R I \angle \varphi_i \quad \text{Para la resistencia}$$

$$V \angle \varphi_v = j\omega L I \angle \varphi_i \quad (20) \quad \text{Para la inductancia}$$

$$V \angle \varphi_v = -\frac{1}{j\omega C} I \angle \varphi_i \quad \text{Para la capacidad}$$

Las ecuaciones anteriores, indican que la tensión en función de la corriente puede representarse como el producto de una cierta expresión compleja, que en el caso de una resistencia se reduce a una constante por la corriente. De un modo análogo al estudiado en el apartado anterior, el cociente entre la tensión y la corriente se denomina impedancia compleja $Z(j\omega)$. En la Figura 14 se muestra el símbolo de la impedancia compleja de tal forma que se cumple la citada ley de Ohm:



$$\bar{V} = Z \bar{I} \quad (21)$$

Figura 14: impedancia compleja [15].

La ecuación (21) engloba las tres ecuaciones (20). Es importante destacar que Z es un número complejo. Comparando estas ecuaciones se observa que se cumple:

$$Z = R \quad \text{Resistencia}$$

$$Z = j\omega L \quad (22) \quad \text{Inductancia}$$

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Capacidad}$$

Donde Z se medirá en ohmios. Para la resistencia, la impedancia es un número real; para la inductancia, es un número imaginario positivo y para la capacidad, es un número imaginario negativo. Como ocurre con cualquier número complejo, la impedancia compleja se puede expresar del siguiente modo:

$$Z = Z_r + Z_j = R + jX \quad (23)$$

La parte real de Z es la componente resistiva o simplemente resistencia, la parte imaginaria es la componente reactiva o también denominada reactancia. Tanto R como X se medirán al igual que Z en ohmios. Comparando (22) con (23) se observa que una inductancia presenta una reactancia positiva ($X > 0$) mientras que una capacidad supone una reactancia negativa ($X < 0$). El módulo y argumento de la impedancia serán:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} ; \quad \theta = \text{artg} \frac{X}{R} \quad (24)$$

Esta relación se representa como el triángulo de impedancias, Figura 15:

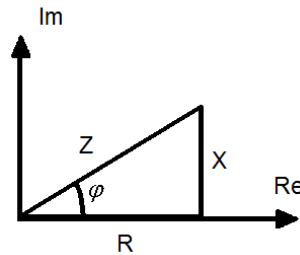


Figura 15: triángulo de impedancias [15].

Donde se cumple que:

$$R = |Z| \cos \theta ; \quad X = |Z| \sen \theta \quad (25)$$

La inversa de la impedancia se denomina admitancia Y cumpliéndose:

$$Y = \frac{1}{Z} = G + j B \quad (26)$$

La parte real de la admitancia se denomina conductancia G , y la parte imaginaria recibe el nombre de susceptancia B . La admitancia se mide en siemens (S).

En resumen, los elementos anteriormente mencionados se caracterizan por valores de impedancia y admitancia mostrados en la siguiente Tabla 1:

	R (Z real)	X (Z imag.)	G (Y real)	B (Y imag.)
Resistencia	R	0	$\frac{1}{R}$	0
Condensador	0	$-\frac{1}{\omega C}$	0	ωC
Inductancia	0	ωL	0	$-\frac{1}{\omega L}$


Tabla 1: valor de la parte real e imaginaria de la impedancia, cuando el conductor es una resistencia, un condensador o una inductancia.

5.4. REPRESENTACIÓN DE LA IMPEDANCIA

Como se ha visto en el apartado anterior, la impedancia puede expresarse como el cociente complejo de potencial y corriente, tal que:

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{I}} \quad (27)$$

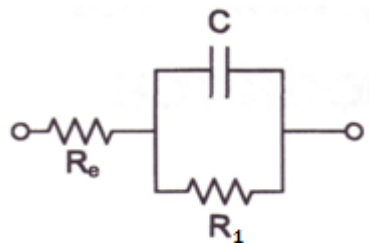
La impedancia total de un conjunto de elementos pasivos en serie es la suma de dichas impedancias. Por ejemplo, el sistema RC en serie de la Figura 16:



$$Z = Z_R + Z_C = R_e + Z_C \quad (28)$$

Figura 16: circuito bloqueador de corriente [16].

En cambio, en una configuración de impedancias en paralelo como se muestra en la Figura 17, la suma viene dada por la expresión:



$$Z = R_e + Z_C // R_1$$

$$Z = R_e + \frac{R_1 \cdot Z_C}{R_1 + Z_C} \quad (29)$$

Figura 17: circuito no bloqueador de corriente [16].

Basándonos en lo expuesto en el apartado anterior, se sabe que la impedancia de un condensador es $Z_C = -j \frac{1}{\omega C}$. Por otro lado, toda impedancia está compuesta de parte real (Z_r) y parte imaginaria (Z_j), como ya se ha descrito en la ecuación (23).

Por tanto, para el circuito de la Figura 16:

$$Z = R_e + Z_C = R_e - j \frac{1}{\omega C} \quad (30)$$

La parte real de la impedancia es independiente de la frecuencia, y la parte imaginaria tiende a $-\infty$ cuando $f \rightarrow 0$ ($\omega \rightarrow 0$)

El sistema comprendido por la resistencia R_e y el condensador C en serie proporciona un ejemplo de la clase de sistemas para los cuales, en el límite de frecuencia cero, la corriente no pasa. Se considera que estos sistemas tienen un electrodo bloqueador de corriente, o electrodo idealmente polarizado.

Para el sistema de Figura 17, la R_e en serie con el paralelo de R y C , se deduce la expresión de la impedancia total como:

$$Z = R_e + \frac{R_1 \cdot Z_C}{R_1 + Z_C} = R_e + \frac{R_1}{1 + j\omega C} \quad (31)$$

Operando,

$$Z = R_e + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C)^2} + j \frac{\omega C R_1^2}{1 + (\omega R_1 C)^2} \quad (32)$$

Cuando la frecuencia tiende a cero ($\omega \rightarrow 0$), la parte real de la impedancia $R \rightarrow R_e + R_1$ y la parte imaginaria $X \rightarrow 0$.

Por tanto, la frecuencia angular característica, o de corte, será $\omega_{RC} = \frac{1}{R_1 C}$, y pertenecerá al punto en el que la impedancia imaginaria adquiere su valor máximo:

$$-Z(\omega_{RC}) = \frac{R_1}{2} \quad (33)$$

Así mismo, para $f \rightarrow \infty$ la impedancia real tiende a R_e y la parte imaginaria tiende a 0.

El circuito de la Figura 17 se puede considerar un ejemplo típico de una clase de sistemas en los que, en el límite de frecuencia cero, la resistencia al paso de corriente es finita, y por ello la corriente puede circular. Muchos sistemas electroquímicos y electrónicos muestran tal comportamiento no bloqueador de corriente.

En cuanto a los elementos que componen el modelo, como la resistencia R_1 o el condensador C , pueden tomar diversos significados dependiendo del sistema electroquímico.

Por ejemplo, la resistencia R_1 podría estar asociada a la resistencia de transferencia de carga de una reacción electroquímica, a la resistencia de una capa porosa de óxido, o bien a la resistencia eléctrica de un semiconductor. El condensador C podría asociarse

a la doble capa de un electrodo en electrolito, a la capacitancia superficial de una película, o bien a la región de carga espacial de un semiconductor. La resistencia R_e podría ser la resistencia óhmica del electrolito o bien una resistencia independiente de la frecuencia en un sólido. Estas relaciones entre los elementos y los fenómenos físicos que asociados serán explicadas más adelante.

5.5. MÉTODOS GRÁFICOS: DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA

Los métodos gráficos proporcionan una primera aproximación hacia la interpretación y evaluación de los datos de impedancia. Se abordarán las técnicas gráficas de una forma genérica con el objetivo de obtener una interpretación cualitativa.

Los datos de impedancia son habitualmente representados en forma de diagramas de impedancia compleja o Nyquist, acompañados de diagramas de Bode en los cuales el módulo y el ángulo de fase están representados como función de la frecuencia.

5.5.1. Diagrama de Nyquist

El diagrama de Nyquist o plano e impedancias complejas es un tipo de representación que relaciona la impedancia real (Z_r) con la imaginaria (Z_j) de un sistema. Generalmente se representa Z_r en el eje de abscisas y Z_j en el de ordenadas, y se dibuja una curva donde cada punto representa a un valor de frecuencia determinado. De esta forma, se caracterizará la impedancia global del sistema.

En la Figura 18 se representa un ejemplo de diagrama de impedancia compleja para el circuito RC en paralelo (Figura 17). En él se observa la curva en forma de semicírculo, donde en el límite de bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$), la impedancia real tiende hacia el valor $R_e + R$, siendo nula la componente compleja. Con el aumento de la frecuencia, se incrementa el valor de Z_r , y toma su máximo cuando se alcanza la frecuencia característica (o de corte) del sistema [16,17]:

$$f_{RC} = \frac{1}{2\pi C} \quad (34)$$

En este punto, la componente real de Z es $R/2$. Por último, en el límite de altas frecuencias ($\omega \rightarrow \infty$), Z_r toma el valor R_e , mientras que Z_j tiende a 0 nuevamente.

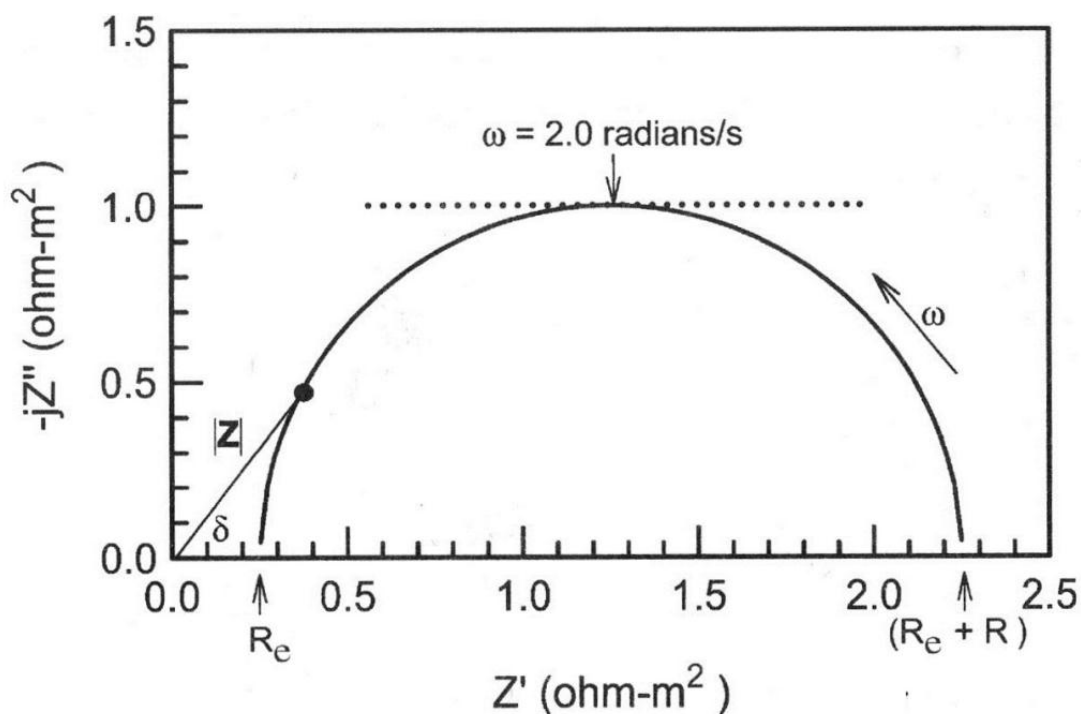


Figura 18: diagrama de Nyquist para un circuito sencillo RC en paralelo [18].

En líneas generales, el plano de impedancia compleja permite analizar, a través de la forma de sus curvas, los posibles mecanismos que gobiernan los fenómenos electroquímicos. En el ejemplo, la respuesta de impedancia en forma de semicírculo corresponde a un simple proceso controlado por activación de energía. Sin embargo, en la respuesta de impedancia de los sistemas reales, es habitual encontrar semicírculos deprimidos. El motivo se debe a la no idealidad del sistema, y por tanto, la aplicación de un par RC no sería suficiente para modelar esa respuesta de impedancia. Por ello, sería necesario aplicar modelos más complejos que caractericen con más precisión los fenómenos reales, tal y como se detallará más adelante.

La mayor desventaja del diagrama Nyquist es que dificulta la observación de la dependencia en frecuencia del sistema. Es posible mitigar este inconveniente añadiendo etiquetas de valores de frecuencia en los puntos más relevantes, como pueden ser las frecuencias características del sistema.

Otro inconveniente de estos diagramas en ciertos sistemas es la dificultad de distinguir los valores de impedancia bajos sobre los más altos, debido a la existencia de constantes de tiempo de muy diferente orden de magnitud.

Por consiguiente, para solventar estos problemas y efectuar la caracterización de datos de impedancia de una forma más precisa es necesario complementar el estudio del Nyquist con el diagrama de Bode.

5.5.2. Diagrama de Bode

El diagrama de Bode es un método representación que refleja el comportamiento de la señal de impedancia Z con respecto a la frecuencia f . Como ya se ha descrito en el apartado 5.3, las características que componen una señal de impedancia son dos: módulo $|Z|$ y ángulo de fase ϕ . Por ello, el diagrama Bode se divide en dos representaciones. La primera describe la relación $|Z|$ con f , y la segunda, ϕ con f , tal como aparece en las Figuras 19 y 20, respectivamente. En ellas se describe la respuesta del circuito RC paralelo (Figura 17). La frecuencia normalmente se representa en escala logarítmica para destacar mejor el comportamiento a bajas frecuencias.

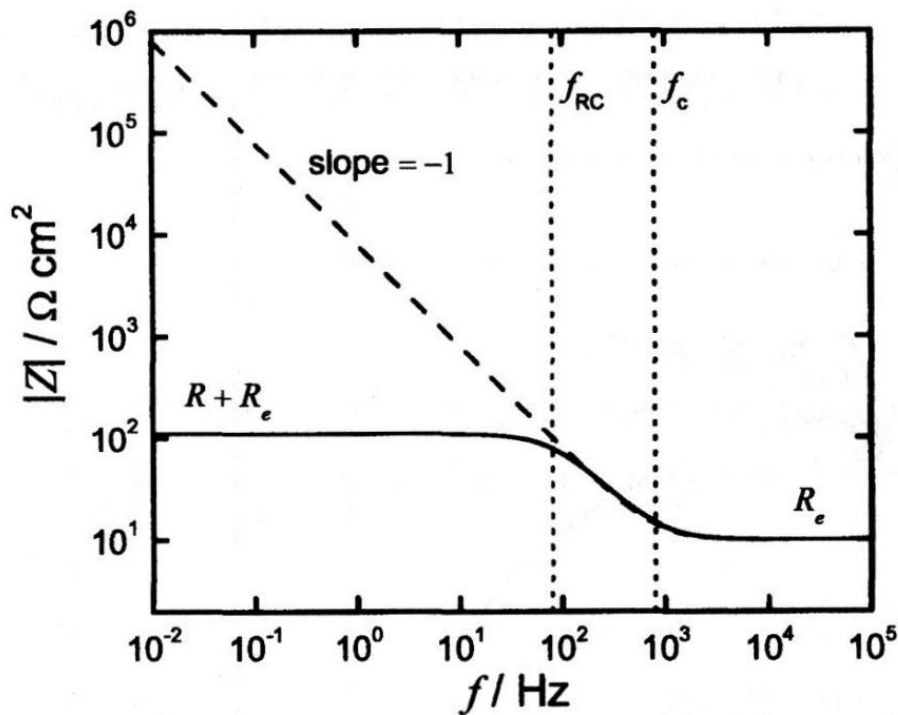


Figura 19: diagrama de Bode en Amplitud para un ejemplo del circuito RC paralelo (con $R_e = 100\Omega\text{cm}^2$, $R=100\Omega\text{cm}^2$, y $C= 20\mu\text{F}/\text{cm}^2$) [16].

Para el circuito de un sólo elemento RC , la frecuencia característica se señala como puntos de inflexión en las curvas de los diagramas de magnitud y ángulo de fase.

El módulo o magnitud para sistemas de este tipo se comporta de la siguiente forma:

- tiende a R_e cuando $f \rightarrow \infty$
- tiende a $R_e + R$ cuando $f \rightarrow 0$

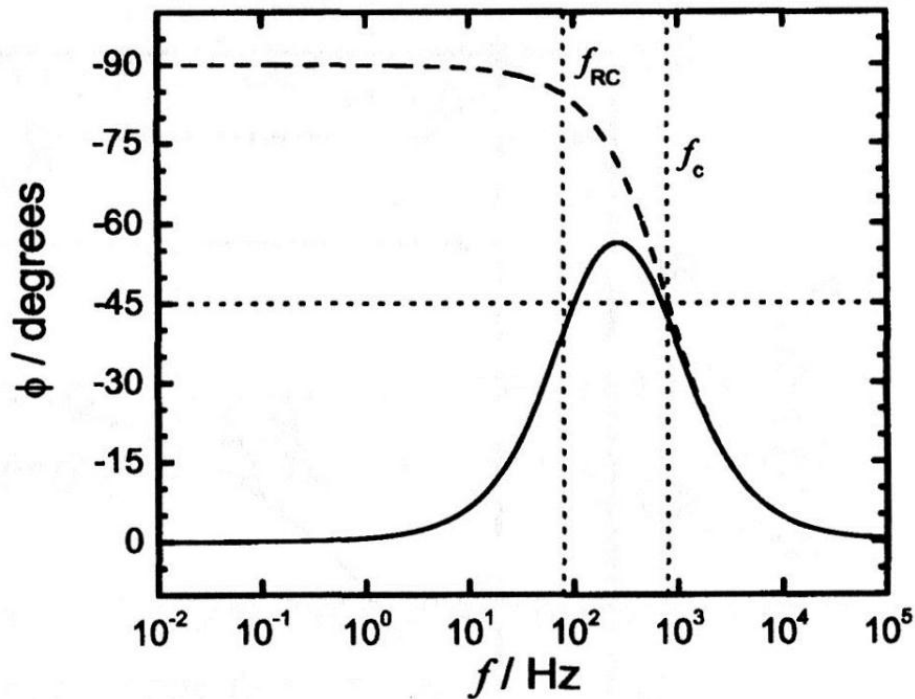


Figura 20: diagrama de Bode en Fase para un ejemplo del circuito RC paralelo (con $R_e = 100\Omega\text{cm}^2$, $R=100\Omega\text{cm}^2$ y $C=20\mu\text{F}/\text{cm}^2$) [16].

El ángulo de fase ϕ alcanza el valor 0° en ambos límites de altas y bajas frecuencias, y toma valor -45° para la frecuencia característica f_{RC} , o también llamada frecuencia de corte $f_{RC} = \frac{1}{2\pi C}$ (35)

Los diagramas de fase son sensibles a los parámetros del sistema y consecuentemente, proporcionan mucha información al comparar el modelo frente a los datos experimentales. El módulo es mucho menos sensible a los parámetros del sistema, pero los valores asintóticos a bajas y altas frecuencias proporcionan valores del límite de frecuencia cero ($f \rightarrow 0$) y de la resistencia del electrolito R_e [16].

5.6. ELEMENTOS EN CIRCUITOS EQUIVALENTES

Aunque habitualmente se usan resistencias, condensadores e inductancias reales en un circuito equivalente, los elementos reales sólo se aproximan al comportamiento ideal en rangos de frecuencia muy limitados. Por consiguiente, una resistencia real posee además ciertos efectos de capacidad e inductancia. Por tanto, todos los elementos reales siguen una distribución, ya que se extienden sobre una región finita del espacio en vez de estar localizados en un punto específico.

En un sistema real, la hipótesis de que los electrodos que participan en una reacción electroquímica se comportan como superficies uniformes no es válida. Por tanto, tampoco es cierto que cada fenómeno físico o reacción involucrada tenga una constante de tiempo con un único valor. Es por ello, que se consideran en su lugar las dispersiones de constantes de tiempo, que pueden ser observadas debido a la variación de corriente, potencial o reactividad a lo largo de la superficie del electrodo. Entonces, se considerará la aplicación de elementos de fase constante en los circuitos equivalentes.

Por otro lado, el hecho de que una muestra o un test experimental sea finito en su extensión, origina una respuesta distribuida, exigiendo por ello el uso de elementos de distribución en el circuito equivalente. Es el caso de los llamados elementos de difusión [17].

5.6.1. Resistencia del electrolito

En una celda electroquímica la resistencia del electrolito de disolución viene dada por un valor R_e que depende de diversos factores como la concentración de iones, la temperatura o la geometría del área en el cual la corriente es transportada. En un área delimitada por A , y longitud L , la resistencia se determina como:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (36)$$

Donde ρ representa la resistividad de la disolución.

A pesar de que el cálculo de la resistencia del electrolito sería posible conociendo el valor de dichos parámetros, en la realidad existe una forma mucho más cómoda de averiguar R_e . Al realizar el ajuste de los datos experimentales de impedancia mediante el método de EIS, la resistencia del electrolito viene determinada por el valor de la impedancia en el límite de altas frecuencias, como se comentó anteriormente.

5.6.2. Capacidad de la doble capa

En la interfase entre un electrodo y el electrolito de disolución que lo rodea existe una doble capa eléctrica. Este efecto se origina cuando los iones procedentes de la disolución se absorben en la superficie del electrodo. El electrodo cargado se separa de los iones cargados por un espacio que actúa de aislante, habitualmente del orden de

angstroms (Å). Las cargas separadas por aislamiento forman una capacidad de tal forma que si un metal desnudo o sin revestimiento se sumerge en el electrolito se comportará como una capacidad.

Se puede estimar que dicha capacidad es alrededor de 20-60 μF por cada cm^2 de área del electrodo. Sin embargo, el valor real de la capacidad de la doble capa dependerá de muchos factores, tales como el potencial del electrodo, la temperatura, tipos y concentraciones de iones, capas de óxido, aspereza del electrodo, absorción de impurezas, etc. [19].

El efecto del valor de la capacidad de la doble capa C_{dc} , puede observarse en la Figura 21, donde la semicircunferencia correspondiente a las frecuencias más altas se va desfigurando para finalmente desaparecer cuando C_{dc} alcanza valores próximos a la unidad.

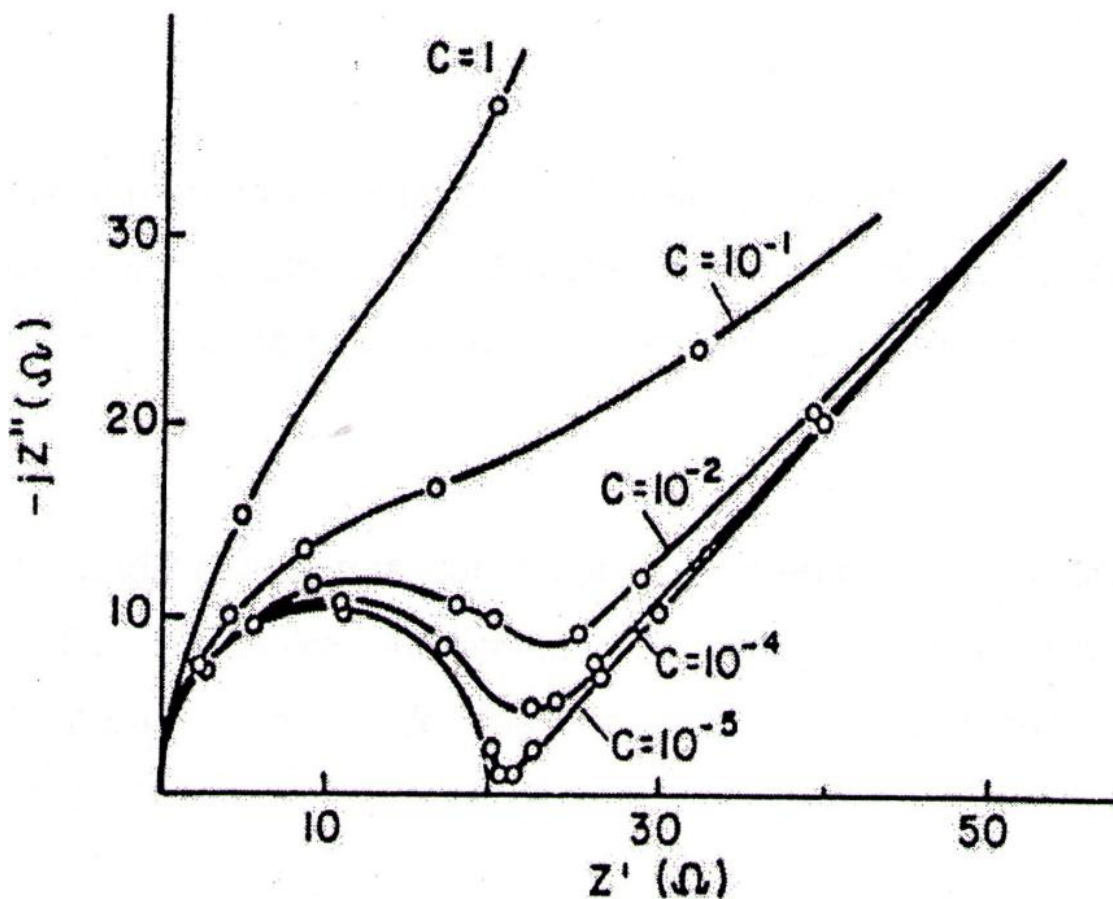
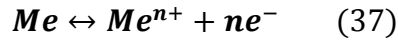


Figura 21: influencia del valor de la capacidad de la doble capa C_{dc} en el plano complejo de impedancias [20].

5.6.3. Resistencia de transferencia de carga

La resistencia de transferencia de carga R_t (o resistencia de polarización, a veces también denominada R_p) representa una única reacción electroquímica. Considerando una superficie de metal en contacto con el electrolito, se produce la reacción:



De esta forma, ocurrirá la transferencia de carga a través de la disolución de los iones metálicos en el electrolito.

Esta reacción de transferencia se realiza a una velocidad determinada que dependerá directamente del tipo de reacción, la temperatura, la concentración de los productos de reacción y el potencial.

El efecto de la variación de la resistencia de transferencia de carga en el plano complejo de impedancias se aprecia en la Figura 22. A medida que aumenta R_t , el máximo de la semicircunferencia es mayor, convirtiéndose en un arco de círculo de mayor tamaño.

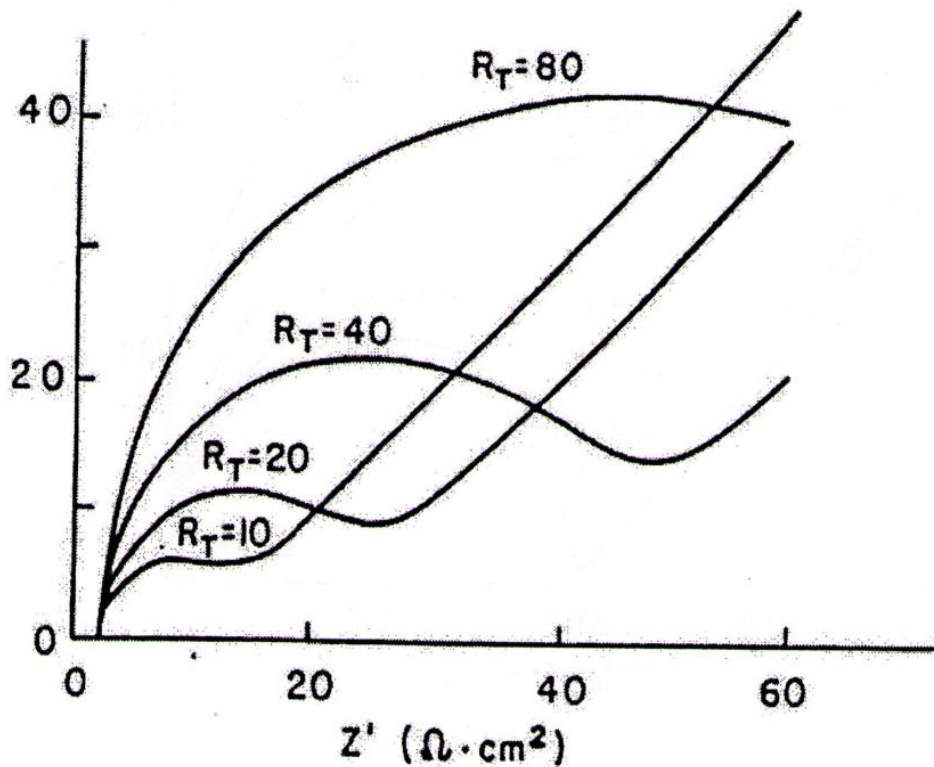


Figura 22: efecto del valor de la resistencia de transferencia de carga R_t en el plano complejo de impedancias [21].

5.6.4. Elemento de fase constante

La impedancia obtenida en los de los ensayos de EIS habitualmente difiere de la respuesta ideal que ofrecen los condensadores comunes. Esta no idealidad se representa en los circuitos equivalentes como un elemento de fase constante o CPE. Su impedancia se expresa de la siguiente forma:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (38)$$

Por otro lado, es preciso señalar que la impedancia asociada con una reacción farádica simple sin difusión puede expresarse en términos de CPE como:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q R_t} \quad (39)$$

En ambas ecuaciones (38) y (39), los parámetros α y Q son independientes de la frecuencia. Cuando $\alpha = 1$, Q tiene unidades de capacidad (F/cm^2), se comporta como una capacidad ideal y representa la capacidad de la interfase. Cuando $\alpha \neq 1$, Q tiene unidades de ($s^\alpha/\Omega cm^2$), y el sistema describe un comportamiento propio de la heterogeneidad superficial. Independientemente del comportamiento del sistema, el ángulo de fase α asociado al CPE no es en ningún caso función de la frecuencia.

Otra expresión para representar el elemento CPE es de la forma:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{(j\omega\tau_0)^\alpha} \quad (40)$$

Donde el parámetro τ_0 es la constante de tiempo característica de la distribución. En las expresiones (38) y (39), sin embargo, se tiene que Q es proporcional al área activa y, para $\alpha = 1$, el valor de Q es simplemente la capacidad.

Tomando como referencia el circuito de la Figura 17 que caracteriza un electrodo no bloqueador de corriente, al aplicar un CPE en lugar del condensador, su representación en el plano complejo o Nyquist se define por una curva en forma de semicircunferencia convexa sobre el eje de impedancia real, en la que se producirá un achatamiento en mayor o menor grado dependiendo del valor de α .

En la Figura 25 (apartado 5.7), se expone el diagrama de Nyquist para el circuito Randles. En éste, se aprecia el efecto del valor del ángulo de fase α de un CPE.

5.6.4.1. Limitaciones del CPE

En comparación con el paralelo de una resistencia con una capacidad, el CPE permite realizar un mejor ajuste para la mayoría de los datos de impedancia. Esto es posible

debido al uso de tres parámetros, sólo uno más de los requeridos por un par RC. En resumidas cuentas el comportamiento del CPE depende en gran medida de α , con un rango de valores desde $\alpha = 1$ hasta $\alpha = -1$. Su comportamiento es:

- Como capacidad para $\alpha = 1$
- Como resistencia para $\alpha = 0$
- Como inductancia para $\alpha = -1$

En principio, en algunos sistemas la respuesta de impedancia puede atribuirse a un comportamiento propio de un CPE, sin embargo, hay que considerar la dependencia en frecuencia del ángulo de fase α , ya que este puede hacer diferir en dicha interpretación.

Un ajuste fiel de datos experimentales a través de un modelo basado en CPE, no tiene por qué estar correlacionado a los procesos físicos que realmente gobiernan el sistema. Es decir, un ajuste excelente de datos no garantiza que el modelo explique correctamente el sentido físico del sistema [16].

5.6.5. Elementos de difusión: impedancia de Warburg

La difusión es un fenómeno de transferencia de masa, en el cual se produce el movimiento de partículas de diversas especies desde la superficie de un electrodo hacia el electrolito de disolución que lo rodea.

En el sistema electroquímico, el efecto de la difusión puede dar lugar a la aparición de una impedancia que depende de la frecuencia del potencial de la perturbación. Esta impedancia se la conoce como elemento Warburg, y es la solución a la capa de difusión de partículas con un espesor o longitud finita [17].

Se considera que el espesor de la capa de difusión, o también llamada capa de Nernst, es comparable a la distancia recorrida por las partículas en difusión mientras se encuentren sujetas a perturbaciones a bajas frecuencias. La expresión que caracteriza el elemento de difusión de longitud finita Warburg se escribe como:

$$Z_W(\omega) = \frac{(1-j)\sigma}{\sqrt{\omega}} \left[\tanh \left(\delta \frac{\sqrt{j\omega}}{\sqrt{D}} \right) \right] \quad (41)$$

Donde σ es el coeficiente de Warburg, δ es el espesor de la capa Nernst de difusión, y D es el coeficiente de difusión de las partículas.

El coeficiente de Warburg se define por la ecuación:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C^o \sqrt{D_o}} + \frac{1}{C^R \sqrt{D_R}} \right) \quad (42)$$

Siendo los parámetros:

- T = temperatura en grados absolutos (kelvin)
- R = constante de los gases ideales
- F = constante de Faraday
- n = cantidad de electrodos involucrados
- A = área de la superficie del electrodo
- C^o, C^R = concentraciones de la forma oxidada y reducida
- D_o, D_R = coeficientes de difusión de la forma oxidada y reducida

Por otro lado, existe una variante del problema anterior, en la que se considera que la difusión es de longitud infinita. Este fenómeno ocurre en cualquiera de las dos situaciones siguientes: para altas frecuencias donde $\omega \rightarrow \infty$, o bien para un espesor infinito de la capa de difusión, donde $\delta \rightarrow \infty$. En consecuencia, la $\tanh(\delta \sqrt{j\omega}/\sqrt{D}) \rightarrow 1$, y por tanto, mediante la simplificación de la ecuación (41) se llega a la expresión del elemento de difusión infinita Warburg:

$$Z_{W\infty}(\omega) = \frac{(1-j)\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (43)$$

La representación en el plano complejo o Nyquist, de Z_D se caracteriza por una traza rectilínea con ángulo de $\theta = 45^\circ$ que comienza en la región de altas frecuencias. Esta recta alcanza un pico máximo y después comienza a decrecer describiendo una parábola tal que se aproxima de forma vertical hacia el eje de impedancia real. Tal comportamiento se muestra en la Figura 23, donde, adicionalmente se representa la influencia del valor del coeficiente de difusión o Warburg σ .

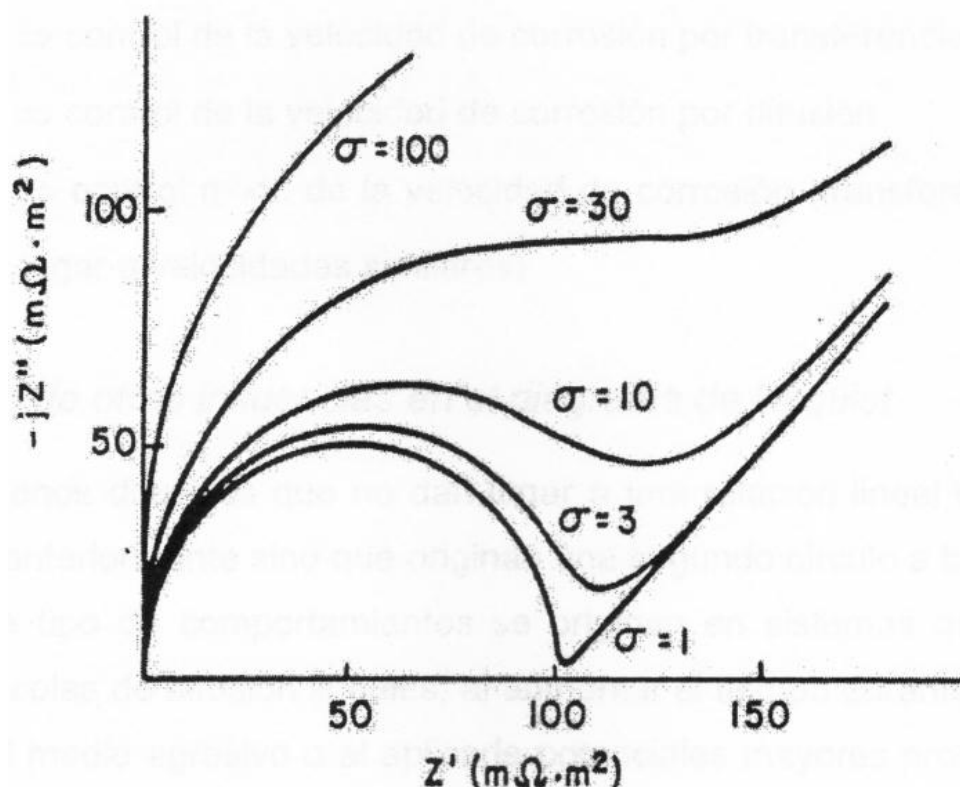


Figura 23: representación del efecto de difusión así como la Influencia del coeficiente Warburg en el plano complejo de impedancias [22].

5.7. CIRCUITO Randles

Los métodos de representación gráfica pueden ser aplicados a circuitos de mayor complejidad. Estos modelos estarán representados a través del circuito Randles de la Figura 24, que contiene elementos no ideales, ya que su implementación será imprescindible para modelar de la forma más acertada los fenómenos que ocurren en los sistemas reales.

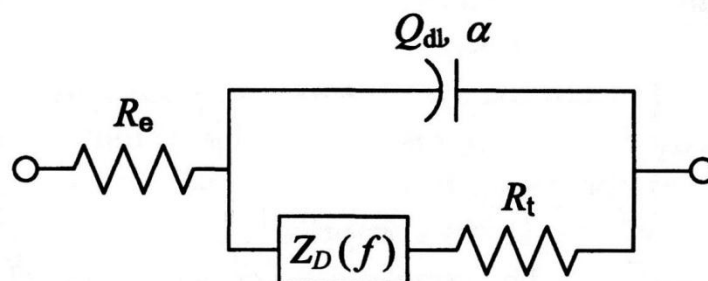


Figura 24: circuito Randles [16].

La impedancia el circuito Randles viene definida por la expresión:

$$Z(f) = R_e + \frac{(R_t + Z_D(f))}{1 + (j2\pi f)^\alpha Q_{dl}(R_t + Z_D(f))} \quad (44)$$

Donde se denomina R_e a la resistencia del electrolito, R_t representa la resistencia de transferencia de carga y Z_D es la impedancia de difusión Warburg que es función de la frecuencia f . Los parámetros α y Q_{dl} están asociados al CPE. Cuando $\alpha = 1$, Q_{dl} representa a la capacidad de la doble capa. Cuando $\alpha \neq 1$, el sistema se comporta como un sistema de heterogeneidad superficial, o de constantes de tiempo distribuidas para reacciones de transferencia de carga. El ángulo de fase α asociado al CPE es independiente de la frecuencia.

En líneas generales, el circuito Randles se utiliza como ejemplo típico para describir una clase de sistemas en los cuales en el límite de frecuencia cero, la resistencia al paso de corriente es finita, y por tanto, ésta puede circular. Muchos sistemas electroquímicos tienen tal comportamiento no bloqueador de corriente.

El diagrama de Nyquist para el circuito Randles se representa en la Figura 25:

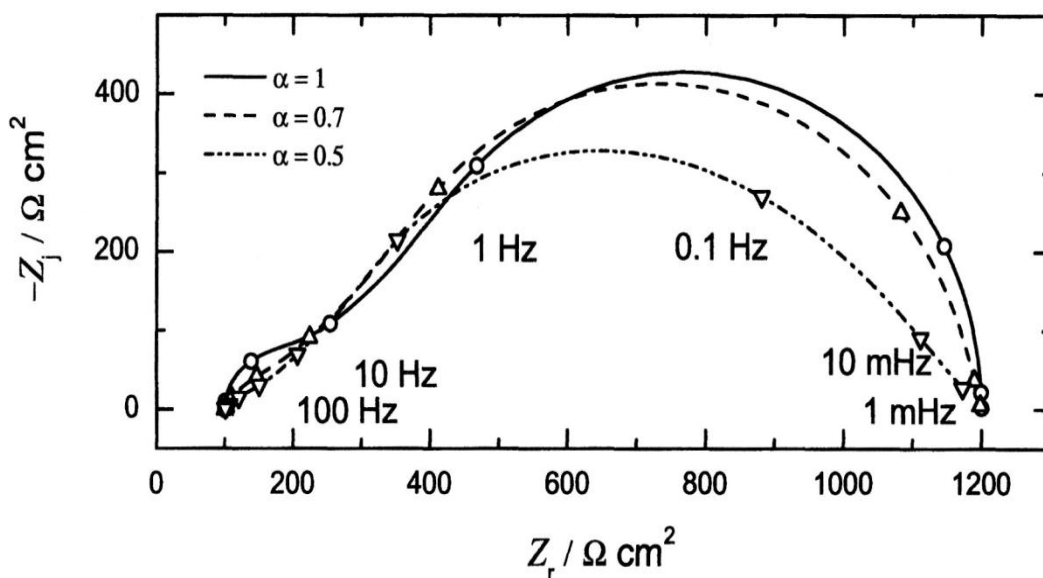


Figura 25: ejemplo de un diagrama de Nyquist para el circuito Randles, que caracteriza la respuesta de impedancia de un sistema complejo [16].

Los límites asintóticos de la parte real de la impedancia en este circuito son:

- R_e a altas frecuencias ($f \rightarrow \infty$)
- $R_e + Z_D(0) + R_t$ a bajas frecuencias ($f \rightarrow 0$)

Los lazos múltiples mostrados dan una idea de que sería necesario emplear un modelo con más de una constante de tiempo para describir dicho proceso. Por otro lado, se aprecia el achatamiento del semicírculo de mayor tamaño que es provocado por el empleo de elementos no ideales como el CPE.

Por otro lado, el diagrama de Bode en amplitud y fase para el circuito Randles se representa en la Figuras 26 y 27:

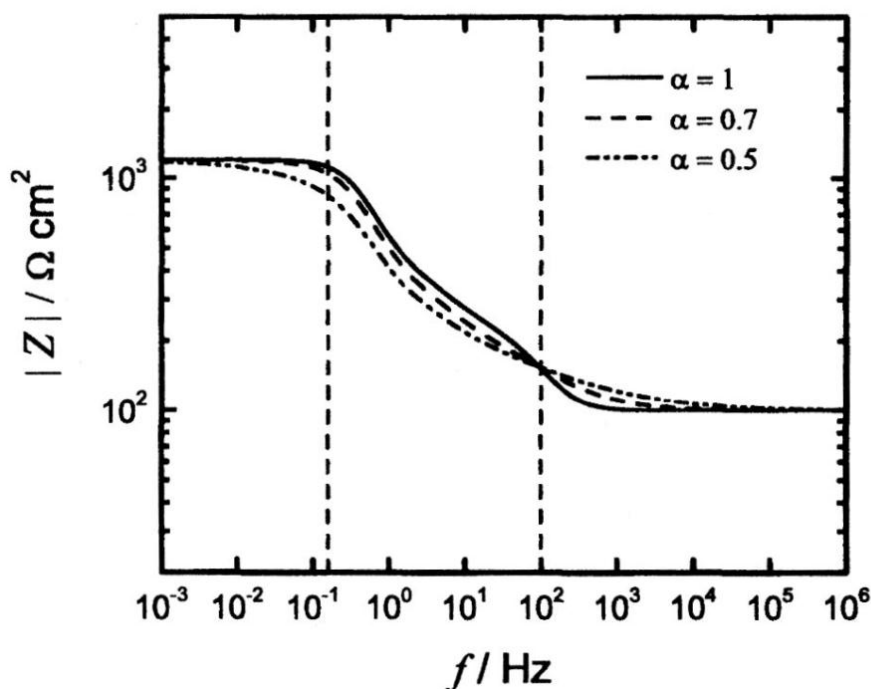


Figura 26: diagrama de Bode de amplitud para un circuito Randles, donde se observa el efecto de α sobre la traza [16].

La pendiente en la transición entre las asíntotas de bajas y altas frecuencias proporciona una información útil respecto a la naturaleza de la respuesta en impedancia, siempre que las constantes de tiempo estén bien separadas.

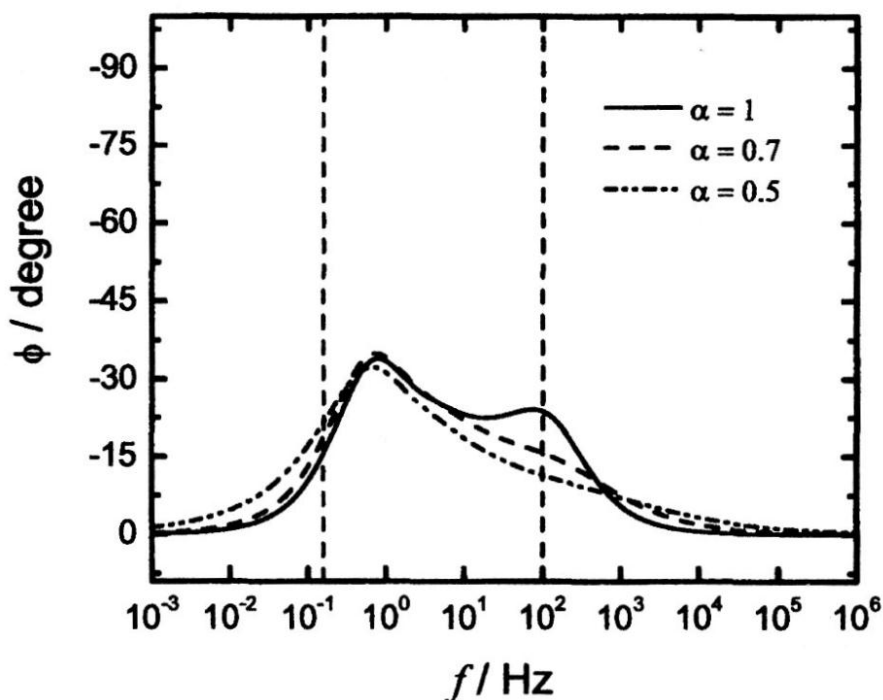


Figura 27: diagrama de Bode de fase para un circuito Randles, donde se observa el efecto de α [16].

El ángulo de fase viene expresado como:

$$\phi = \arctan\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right) \quad (45)$$

Para bajas frecuencias $\phi \rightarrow 0$, indicando que la corriente y el potencial se encuentran en fase.

Para altas frecuencias también $\phi \rightarrow 0$, debido a la influencia de la Resistencia R_e sobre Z_r en la ecuación (44). Las líneas discontinuas de las Figuras 26 y 27 indican las frecuencias características asociadas con las constantes de tiempo de los datos de impedancia.

En cuanto a la relación de la impedancia con los fenómenos que ocurren en los sistemas electroquímicos, el diagrama de Bode presenta algunas desventajas respecto a la resistencia electrolítica. La influencia de la resistencia del electrolito crea confusión en la interpretación de los diagramas de fase, tal como se muestra en la Figura 27, donde es difícil estimar las frecuencias características (frecuencias de corte). Además, en la Figura 27 se aprecia que el potencial y la corriente que circula por el electrodo están en fase a altas frecuencias. Sin embargo, a dichas frecuencias y para $\alpha = 1$, en la realidad se encuentran completamente en desfase. Incluso cuando $\alpha \neq 1$, la corriente y el potencial no están en ningún caso en fase. La resistencia del electrolito, por tanto, oculta el comportamiento de la superficie del electrodo en los diagramas de fase.

Capítulo 2:

OBJETIVOS

1. OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo principal del presente proyecto es la simulación, mediante circuitos equivalentes, del comportamiento frente a la corrosión de armaduras de diferentes grados de acero inoxidable embebidas en mortero y expuestas en medios agresivos durante periodos prolongados.

Los aceros inoxidables a los que se han aplicado las simulaciones en sus datos de impedancia, constituyen diversos tipos de barras corrugadas, de las utilizadas habitualmente como refuerzo en estructuras de hormigón armado. Se han estudiado aceros inoxidables austeníticos, dúplex y, como referencia, también armaduras de acero al carbono. Adicionalmente, se han estudiado armaduras en las que se realizaron soldaduras.

Para estudiar el comportamiento a la corrosión que tiene lugar en los aceros embebidos, las simulaciones se realizan sobre datos experimentales de impedancia electroquímica procedentes de ensayos EIS. Los objetivos secundarios que se plantean en este proyecto son los siguientes:

1. Obtener ajustes de impedancia experimental lo más aproximados posibles a través del software especializado Zview. Para ello, se deben plantear y aplicar diversos circuitos equivalentes que modelen la respuesta de impedancia relativa a cada material de estudio.
2. Obtener valores coherentes de los parámetros que caracterizan los circuitos equivalentes aplicados en las simulaciones. La información cuantitativa que proporcionen estos parámetros debe facilitar la identificación de los procesos electroquímicos que tienen lugar en los sistemas estudiados.

Capítulo 3:

PROCESO

EXPERIMENTAL

1. PROCESO EXPERIMENTAL PREVIO

En la elaboración del presente proyecto se tomó como punto de partida el trabajo experimental realizado por un equipo de investigación del Departamento Ciencia de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid. Tal estudio abarcó diversas etapas, desde la fabricación de las probetas hasta el proceso de adquisición de datos en los ensayos EIS a lo largo de 8 años. Los datos experimentales que se han empleado en el análisis recogido en este proyecto corresponden a los ensayos EIS citados más arriba.

2. MATERIALES DE ESTUDIO

Los tipos de aceros elegidos para efectuar la simulación de impedancia electroquímica de refuerzos embebidos en mortero son los siguientes: acero inoxidable austenítico bajo en níquel AISI 204Cu (UNS 20430) austenítico tradicional AISI 304 (UNS 30400), austenítico AISI 316L (UNS 31603), AISI 316Ti (UNS 31635), el acero inoxidable dúplex AISI 2205 (UNS 32205) y, por último, un acero al carbono tradicional, a modo de referencia. Todos los aceros fueron conformados en frío. A continuación, en la Tabla 2 se listan los aceros inoxidables según su nomenclatura:

tipo	AISI	UNS	tratamiento
Austeníticos	204Cu	S20430	Conformado en frío (CW)
	304	S30400	
	316L	S31603	
	316Ti	S31635	
Dúplex	2205	S32205	

Tabla 2: tipos de aceros inoxidables estudiados y sus nomenclaturas (en los sistemas AISI y UNS).

En la Tabla 3 se representa la composición química de estos aceros, así como el diámetro de la sección transversal de las barras corrugadas que constituyen las armaduras que se han estudiado en este proyecto.

Tipo de Acero	ϕ (mm)	Elemento (%)									
		C	S	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	N	Cu
204Cu	5	0,052	0,004	0,3	8,01	16,55	1,97	0,316	0,004	0,138	2,72
304	8	0,063	0,002	0,31	1,42	18,33	8,12	0,297	0,004	0,05	0,32
316L	10	0,021	0,006	0,21	1,67	17,05	10,25	2,171	0,003	0,047	0,32
316Ti	12	0,029	0,001	0,45	1,21	16,68	11,25	2,232	0,251	0,02	0,41
2205	12	0,029	0,001	0,39	1,72	22,49	4,72	3,221	0,027	0,174	0,237
Acero al Carbono	12	0,245	0,002	0,552	0,76	0,236	0,093	0,023	-	-	0,605

Tabla 3: diámetro de la sección de la barra corrugada de cada material y su composición química.

2.1. CARACTERISTICAS DE LAS MUESTRAS

Los datos experimentales EIS que se analizan en la presente memoria provienen de probetas constituidas por dos clases de armaduras:

- Por un lado, se han analizado datos de impedancia procedentes de barras corrugadas de un sólo material. De esta clase se exponen datos de seis probetas en total, cada una correspondiente a uno de los aceros descritos anteriormente.
- Por otro lado, se presentan datos provenientes de probetas constituidas por barras corrugadas soldadas, con el fin de estudiar el efecto de la soldadura en la impedancia electroquímica. Los aceros empleados fueron los AISI 204Cu, AISI 304 y AISI 2205. Hay dos grupos de estas armaduras soldadas: barras de cada material soldado frente a sí mismo, y barras de estos metales soldados frente al acero al carbono. En total, son seis probetas de armaduras soldadas las que se han analizado.

Por tanto, los datos analizados corresponden a doce probetas en total. En resumen, se muestra el desglose de probetas en la Tabla 4:

Tipo de acero	No soldada	Soldada	
		Frente a sí misma	Frente a Acero al Carbono
AISI 204Cu	X	X	X
AISI 304	X	X	X
AISI 316L	X		
AISI 316Ti	X		
AISI 2205	X	X	X
Acero al Carbono	X		

Tabla 4: glosario de tipos de muestras para los distintos aceros.

Para todas las probetas, las barras corrugadas se embebieron en un mortero con un ratio de composición de cemento/arena/agua de 1/3/0,6. Se empleó cemento Portland para la fabricación del mortero. Además, La mitad de las probetas se hicieron con un 3% de composición de cloruro de calcio respecto al peso del cemento.

La superficie de la barra en contacto con la zona mortero-aire está aislada con un recubrimiento (cinta aislante) de tal forma que se evitan interferencias en su estudio (principalmente debidas a la carbonatación).

El mortero que recubre la armadura se fabricó de forma cilíndrica para minimizar las irregularidades de la medida de la señal eléctrica durante el estudio EIS. Su espesor es de 1,5cm y es independiente al diámetro de la sección de la barra embebida. Adicionalmente, el espesor desde el extremo inferior de la barra a la base del mortero es también de 1,5 cm. El aspecto y dimensiones de estas probetas se representan en la Figura 28.

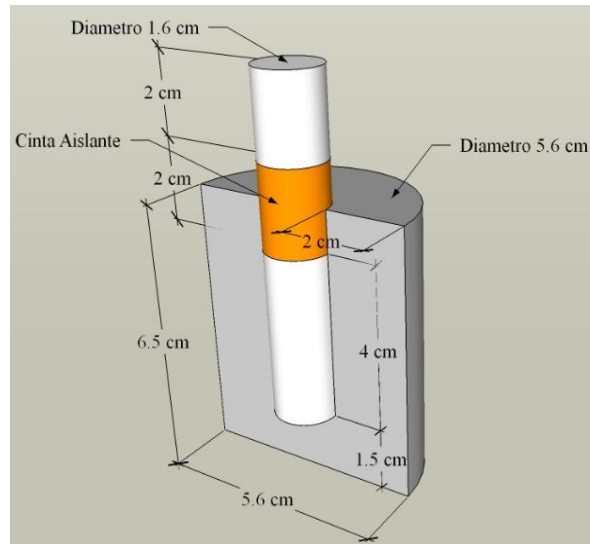


Figura 28: esquema de las armaduras embebidas en mortero.

En el caso de las armaduras soldadas, se empleó el método SMAW para realizar la unión soldada de las partes. Se empleó este método de soldadura ya que es el más sencillo de todos, se puede realizar manualmente, y requiere de pocos recursos y equipo. Por tanto, ejemplifica perfectamente las condiciones típicas de una obra. El aspecto y dimensiones de las probetas con armaduras soldadas se representan en la Figura 29.

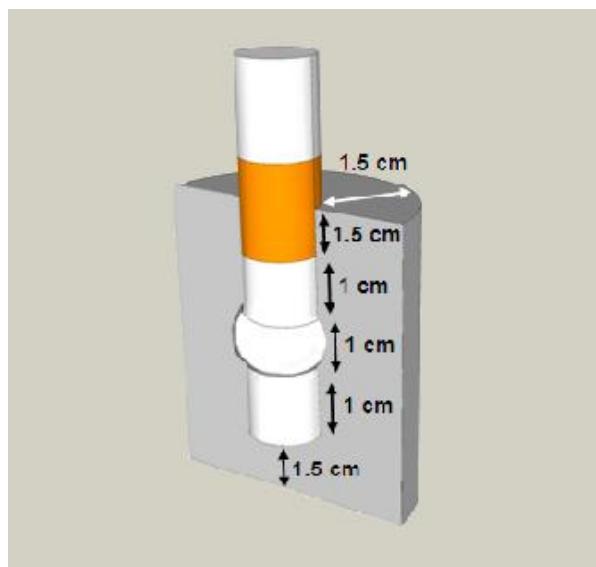


Figura 29: esquema de las armaduras soldadas embebidas en mortero.

La separación debida al material de aporte es de 2 mm para los austeníticos y de 2,5 mm para los dúplex. La soldadura está situada en la mitad del segmento de la barra embebida en el mortero, concretamente a 2,5 cm de ambas caras superior e inferior del cilindro que constituye el recubrimiento. De esta forma, la soldadura se encuentra lo más lejos posible de los extremos del mortero.

2.2. CONDICIONES DE EXPOSICIÓN

A continuación se definirán las condiciones a las que fueron expuestas las armaduras embebidas en mortero, de las que se han seleccionado sus datos para la realización de este proyecto. Las probetas fueron sometidas durante 8 años a unas condiciones ambientales específicas:

- Condición 1: probeta parcialmente sumergida en agua con un contenido del 3,5% de cloruro sódico (NaCl). El nivel de la disolución se encuentra a la mitad de la altura de la barra embebida en el mortero.

Para el análisis de esta condición se consideraron los aceros no soldados.

- Condición 2: probeta expuesta a un ambiente de elevada Humedad Relativa, en torno al 95%.

Para el análisis de esta condición se tomaron probetas de todos los tipos de aceros mencionados, tanto soldados como no soldados. Todas estas probetas fueron las fabricadas con adición de CaCl_2 en el mortero durante el amasado.

Todos los ensayos de exposición en ambas condiciones fueron realizados a temperatura ambiente.

La monitorización de la corrosión durante los 8 años de exposición fue llevada a cabo a través de la toma de medidas de E_{corr} así como de EIS. Para la obtención de estas medidas, se utilizaron electrodos de calomelanos saturados, y para la EIS, se empleó una configuración de tres electrodos. El espectro de EIS se obtuvo usando una señal de 10 mv, en un rango de frecuencias de 10^3 a 10^{-3} Hz.

2.3. DATOS DE PARTIDA

Los datos de partida son los correspondientes a los ensayos EIS de las muestras de todos los aceros. Debido a la gran cantidad de datos de impedancia recopilados por el proceso de adquisición de datos previo, en este proyecto se ha realizado una selección. El espectro de datos empleados ha sido a intervalos de tiempo regulares en la medida de lo posible, teniendo en cuenta que sólo se han podido considerar los datos EIS en mejor estado y más fiables disponibles, hasta cubrir el periodo total de

exposición. Los datos de cada probeta y sus respectivos tiempos de muestreo son representados en las Tabla 5.

Meses Material	1	2	3	4	5	18	36	42	60	66	72	84	96
AISI 204Cu			X			X	X				X		X
AISI 304			X			X	X				X		X
AISI 316L			X			X	X		X				X
AISI 316Ti			X			X	X		X				X
AISI 2205			X			X	X	X				X	X
Acero al Carbono		X		X									
Condiciones	-Parcialmente sumergida en agua con 3,5% w/w NaCl -95% HR, con CaCl ₂ durante fabricación mortero												

(a)

Meses Material	1	2	3	4	5	18	36	42	60	66	72	84	96
204Cu-204Cu			X			X				X		X	X
304-304			X			X				X		X	X
2205-2205			X			X				X		X	X
204Cu-Ac. Carbono			X			X				X		X	X
304-Ac. Carbono			X			X				X		X	X
2205-Ac. Carbono			X			X				X		X	X
Condición	-95% HR, con CaCl ₂ durante fabricación mortero												

(b)

Tabla 5: clases de probetas y tiempos de exposición de las muestras empleadas. (a) Armaduras no soldadas, (b) armaduras soldadas.

3. SIMULACIÓN

La parte principal de este proyecto consiste en la obtención de modelos de circuitos equivalentes que permitan simular la respuesta de impedancia electroquímica producida por la corrosión de un metal en un medio agresivo. Para ello se pretende identificar los factores que afectan a los procesos que están ocurriendo a través de los distintos elementos que componen el circuito equivalente y obtener valores cuantitativos que modelen el comportamiento del sistema. En las simulaciones mediante software se podrá modelar el sistema considerado, obteniendo como resultado una aproximación que lo caracterice de la forma más acertada posible. Dicha aproximación dependerá de los siguientes factores:

- La complejidad del sistema a simular, ya que cuanto mayor sea ésta, mayor número de parámetros deberán considerarse, y por consiguiente, la dificultad para su cálculo se incrementará.
- El número de valores de impedancia de ensayo EIS que identifiquen un determinado comportamiento en un intervalo de frecuencias. A mayor número, más fácil resultará encontrar los parámetros que caractericen el sistema. Sin embargo, considerar pocos puntos impedirá encontrar una aproximación lo suficientemente certera.
- El ruido, que puede alterar los valores de la medida de impedancias a bajas frecuencias dificultando así la obtención de una aproximación correcta.
- La existencia de constantes de tiempo poco separadas en el intervalo de frecuencias, dificultando el análisis debido a la fuerte influencia que ejerce una sobre la otra.
- El error debido al cálculo realizado por el software para hallar la aproximación.
- Las interpretaciones realizadas por el usuario del software, ya que su criterio determina en gran medida los resultados obtenidos.

En el Anexo I, se describe con amplio detalle el modo de empleo del software Zview. Además, se presentan los pasos que se han tomado en este proyecto para realizar el diseño de circuitos equivalentes y obtener las simulaciones de impedancia.

En las simulaciones mediante software, la etapa de obtención del circuito equivalente es la más importante. En el presente proyecto, antes de hallar aquellos circuitos que mejor se adaptaran a los datos experimentales, y que son mostrados en el capítulo 4, se plantearon varios modelos que no consiguieron lograr un ajuste que cumpliera los objetivos marcados. En resumen, los principales problemas que se encontraron en la adaptación de estos modelos de circuitos equivalentes fueron los siguientes:

- En ocasiones, un circuito planteado con elementos que podían justificar coherentemente los datos de impedancia experimentales no fue válido, ya que el ajuste gráfico que se obtuvo era poco preciso, sobre todo en regiones de bajas frecuencias.
- Otras veces, circuitos que sí lograban obtener un buen ajuste gráfico proporcionaban valores para los parámetros estudiados muy dispares e incoherentes, imposibilitando así la identificación de los procesos reales.

Capítulo 4:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. RESULTADOS DE SIMULACIÓN: ACEROS NO SOLDADOS

Partiendo de la interpretación de los datos experimentales de impedancias de las diferentes muestras de aceros no soldados (Tabla 5 a), se han diseñado y aplicado los circuitos equivalentes que mejor se ajustan a ellos. Los resultados de estas simulaciones se exponen a continuación.

1.1. ACEROS INOXIDABLES: AUSTENÍTICOS AISI 204Cu, 304, 316L, 316Ti Y DUPLEX 2205

Los primeros resultados de ajuste de impedancias que se van a exponer corresponden a las muestras de armadura de acero inoxidable austenítico AISI 204Cu, 304, 316L, 316Ti, así como del inoxidable dúplex AISI 2205; todos ellos conformados en frío.

Como se ha descrito anteriormente, los datos de partida fueron los de impedancias de las probetas, procedentes de ensayos EIS previamente adquiridos a lo largo de 8 años. Las condiciones de exposición fueron las dos anteriormente descritas (punto 2.2 del capítulo 3).

Tras analizar los valores de impedancia experimentales de las probetas, se obtuvo que el circuito equivalente de “2 Constantes de Tiempo en Cascada” (ver Figura 30) es el que mejor se ajusta a la evolución de la impedancia a lo largo del tiempo de exposición. En el punto 1.1.1 del presente capítulo se describirá en detalle la relación existente entre este modelo y las reacciones electroquímicas que suceden en los sistemas tratados.

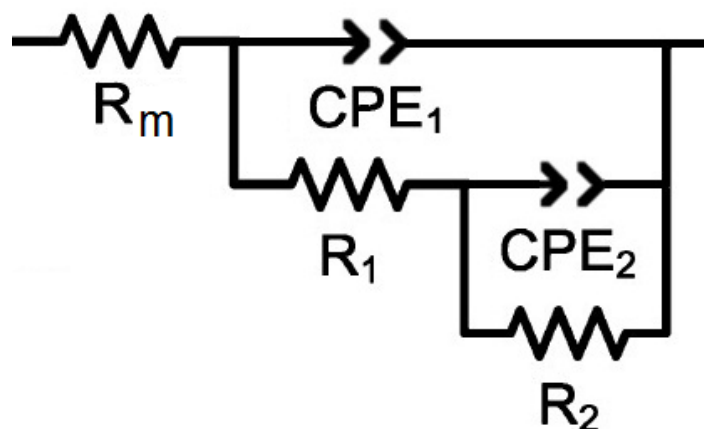


Figura 30: circuito de 2 constantes de tiempo – pares CPE-R en paralelo y conectados en cascada.

1.1.1. Interpretación física del circuito de 2 constantes de tiempo

Se denomina circuito de 2 constantes de tiempo a aquel que posee una impedancia que depende del efecto de dos capacidades, implementadas en forma de cascada por dos pares RC en paralelo. Como ya se ha comentado en el Capítulo 1, debido a la característica de no homogeneidad de los fenómenos electroquímicos, el empleo de condensadores está limitado por su respuesta ideal. Por ello, han de sustituirse por elementos CPE para la correcta simulación de impedancia de los sistemas reales. El circuito equivalente adecuado para simular la respuesta experimental de los corrugados inoxidables sin soldar es el que se muestra en la Figura 30.

En el circuito anterior, la resistencia óhmica R_m corresponde a la del mortero, ya que actúa como un electrolito al recubrir las armaduras embebidas. El mortero se considera un electrolito con una conductividad moderada.

Cada par R-CPE describe un fenómeno que aparece en un intervalo determinado del espectro de frecuencias. El primero, R_1 -CPE₁, está asociado al proceso ocurrido a frecuencias intermedias y representa las características electroquímicas de la capa pasiva que recubre la armadura de acero [23]. El parámetro CPE₁ representa su comportamiento capacitivo, mientras que R_1 es la resistencia óhmica.

La segunda constante de tiempo, R_2 -CPE₂ está asociada al proceso de transferencia de carga que tiene lugar a bajas frecuencias [23]. El parámetro CPE₂ corresponde al comportamiento capacitivo no ideal de la doble capa, mientras que R_2 representa la resistencia de transferencia de carga.

A modo de ejemplo, en las Figuras 31 y 32 se exponen las simulaciones para las muestras de impedancia del acero AISI 204Cu en las dos condiciones ambientales contempladas en el estudio. Análogamente, en las Figuras 33 y 34 se exponen las simulaciones para el AISI 304. Los resultados que se presentan han sido obtenidos mediante el ajuste de datos EIS utilizando el programa Zview. Es preciso puntualizar que también fueron calculadas las gráficas de ajuste para el resto de materiales. Sin embargo, no se muestran en la presente memoria ya que presentan un perfil similar a las obtenidas para AISI 204Cu y AISI 304.

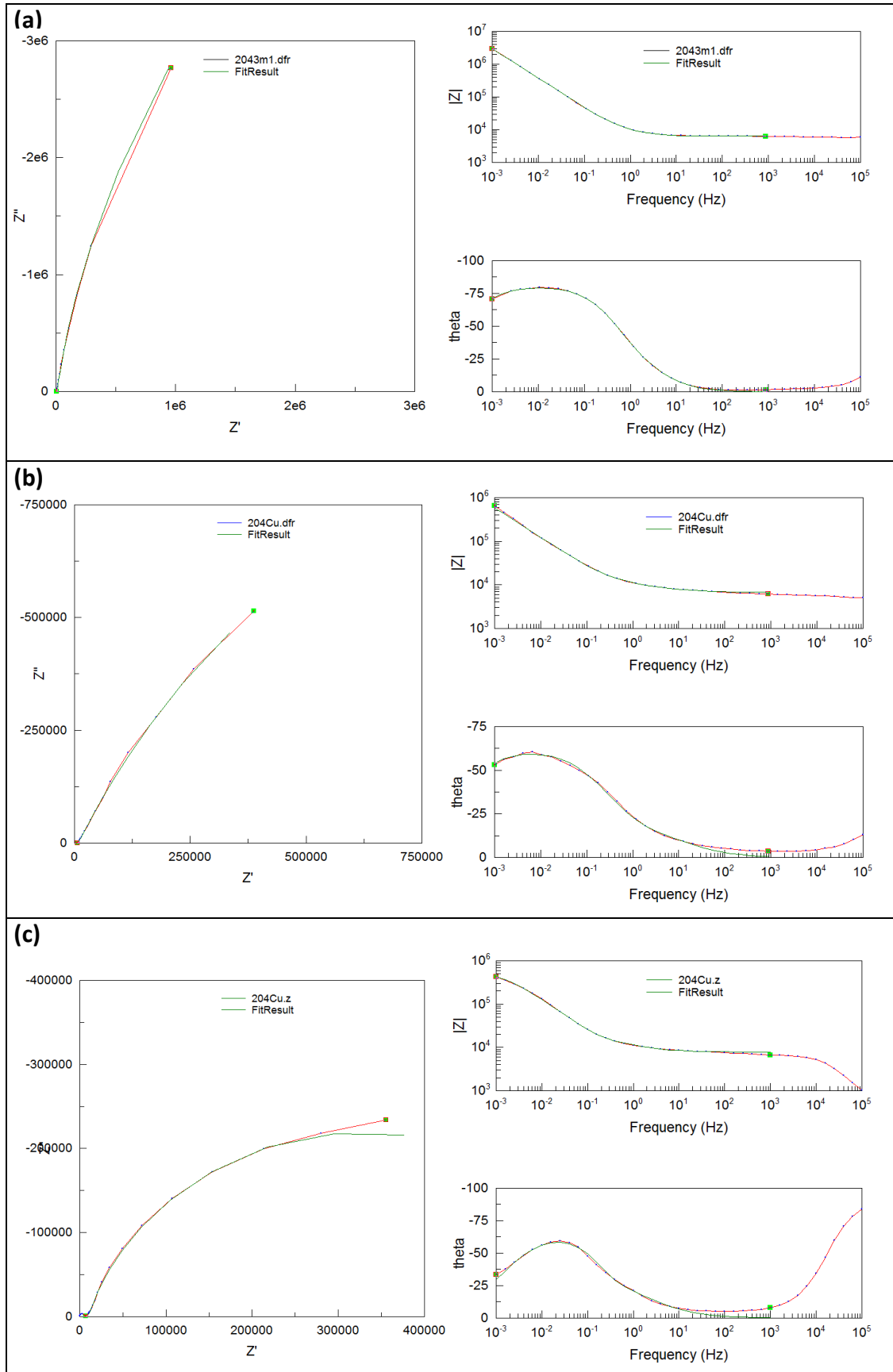


Figura 31: ajuste de diagramas de Nyquist y Bode para la impedancia del AISI 204Cu a (a) 3, (b) 72 y (c) 96 meses - condición 1.

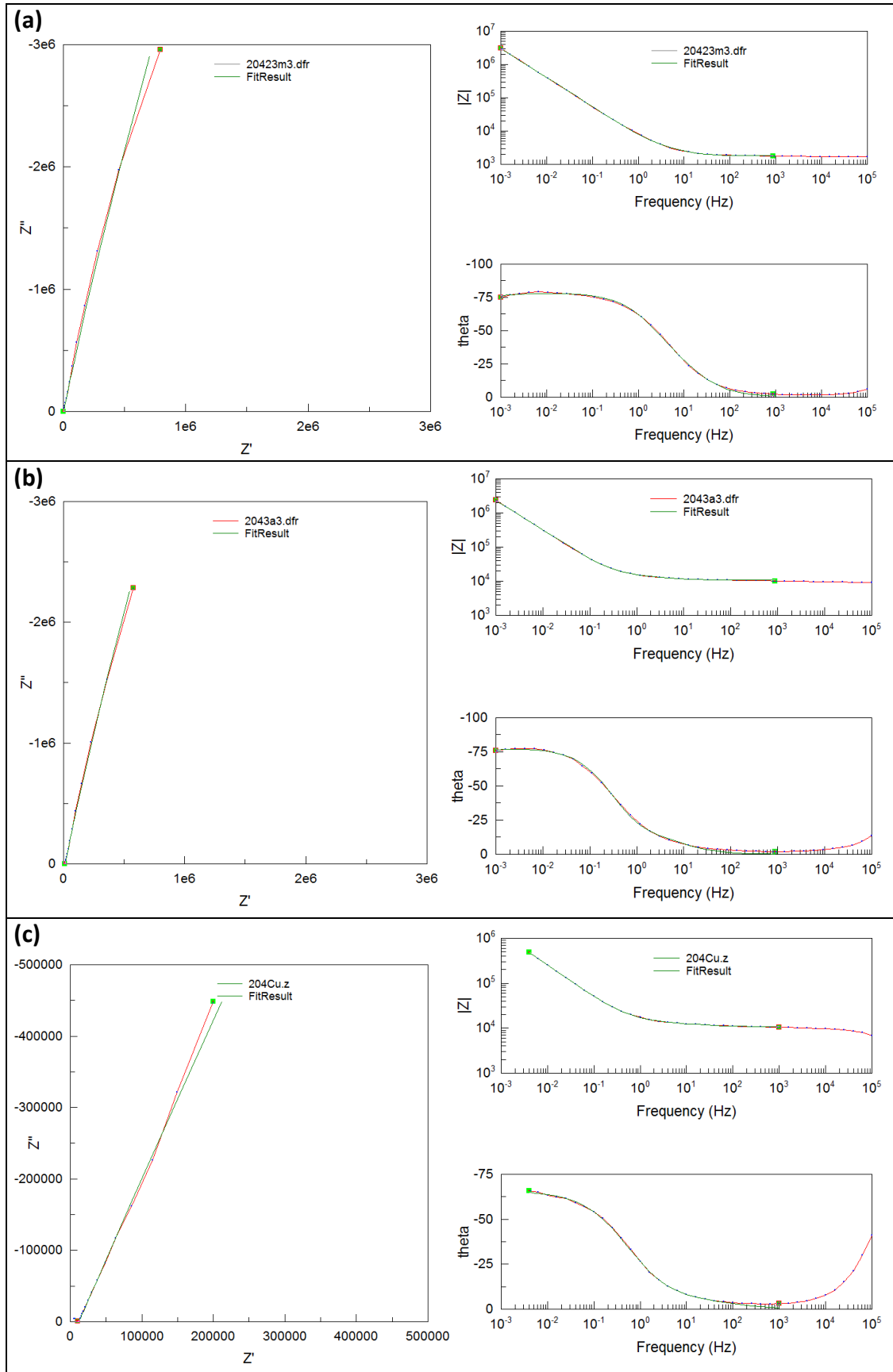


Figura 32: ajuste de diagramas de Nyquist y Bode para la impedancia del AISI 204Cu a (a) 3, (b) 72 y (c) 96 meses - condición 2.

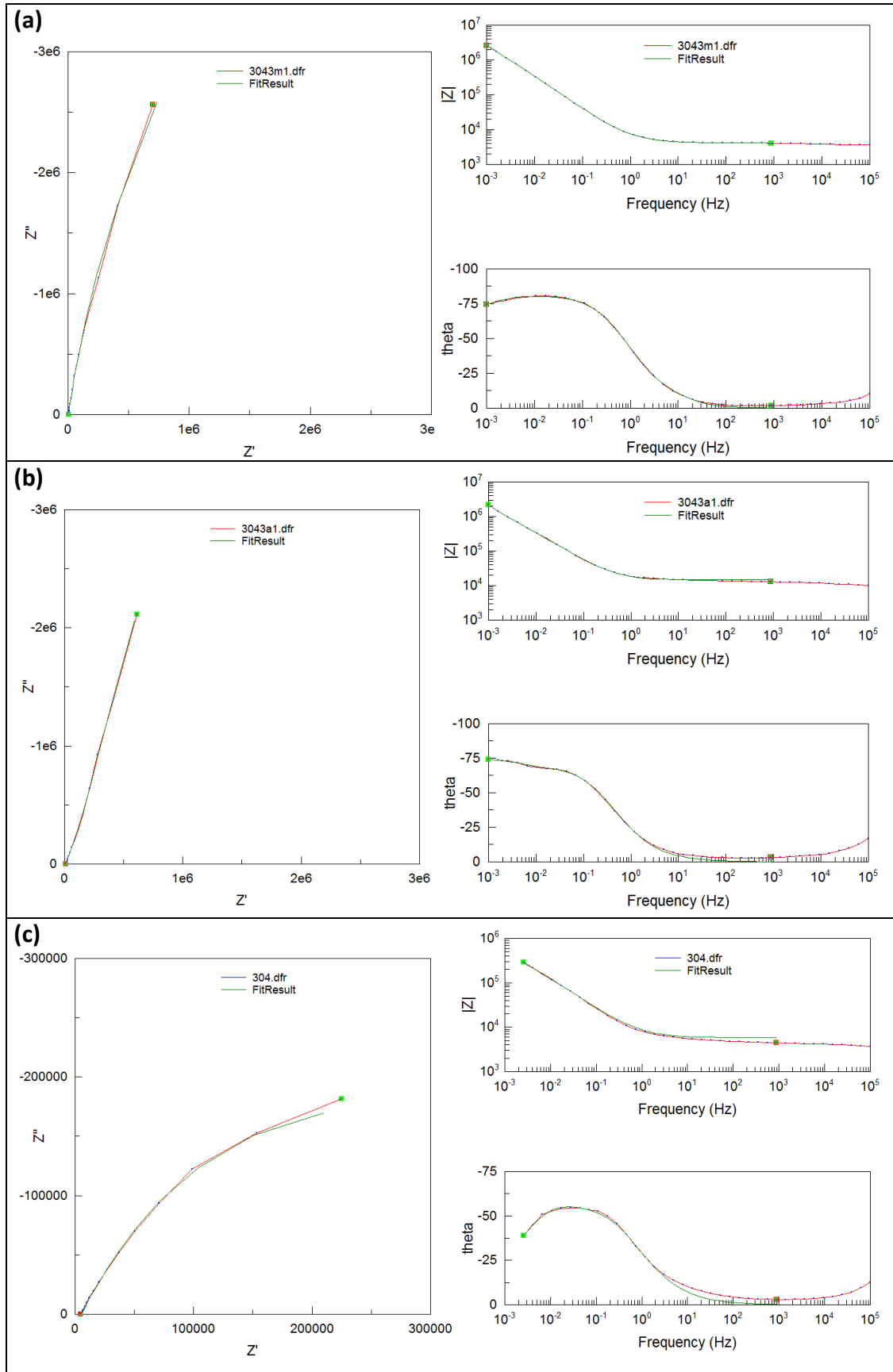


Figura 33: ajuste de diagramas de Nyquist y Bode para la impedancia del AISI 304 a (a) 3, (b) 36 y (c) 72 meses - condición 1.

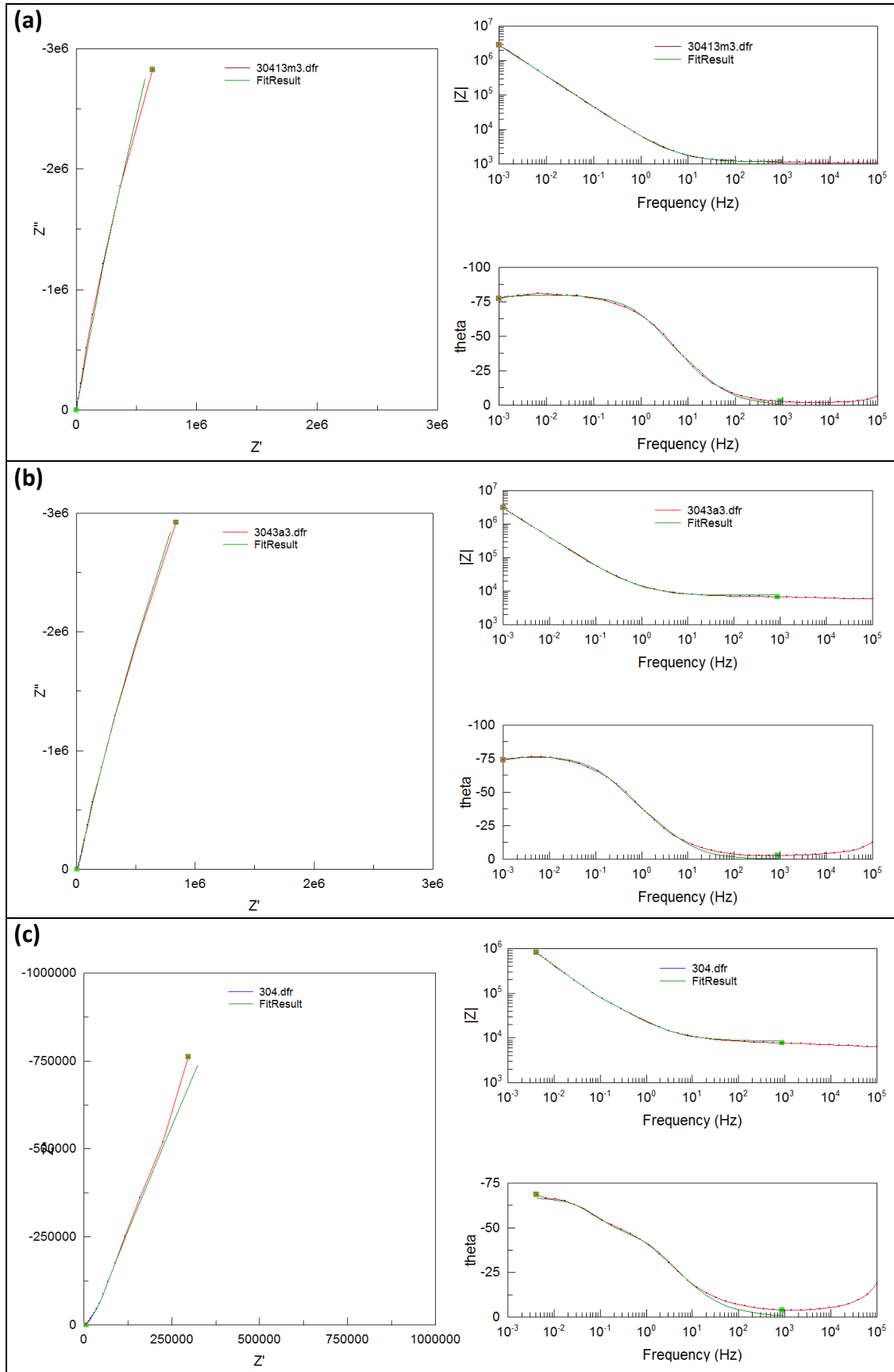


Figura 34: ajuste de diagramas de Nyquist y Bode para la impedancia del AISI 304 a (a) 3, (b) 36 y (c) 72 meses - condición 2.

1.2. COMPARACIÓN DE RESULTADOS

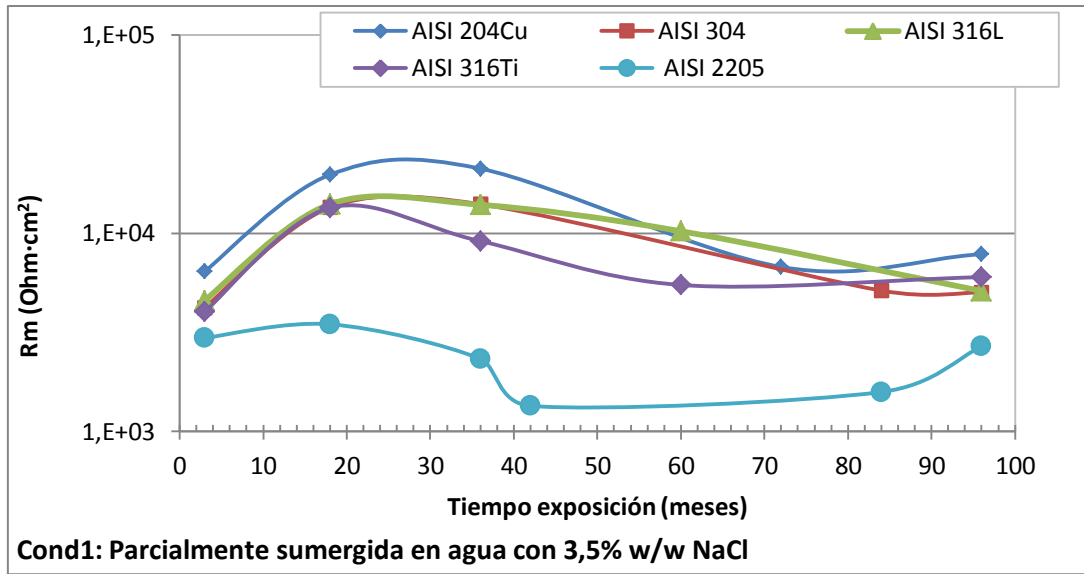
Los resultados de los parámetros en las simulaciones realizadas se muestran, de forma comparativa, entre todos los aceros no soldados que se han estudiado. Las gráficas representan los valores de cada elemento para toda la cronología de exposición, así como para las dos condiciones a las que fueron sometidas las muestras.

En la Figura 35 se representa la resistencia del mortero R_m para la condición 1 (Figura 35 a) y la condición 2 (Figura 35 b). En la primera gráfica, para los austeníticos AISI 204, 304, 316Ti, 316L se aprecia un aumento del valor de R_m durante los primeros 18 meses. La principal causa de incremento es el proceso de curado del mortero en el que se reduce el volumen de sus poros, aumentando su densidad, y en consecuencia, incrementando la resistencia eléctrica [24]. Posteriormente, con el tiempo se produce la penetración de los iones cloruro dentro del mortero, reduciéndose la R_m . La estabilización en el último año de exposición se debe a que la concentración de cloruros en los poros es alta, y el proceso de difusión se ralentiza.

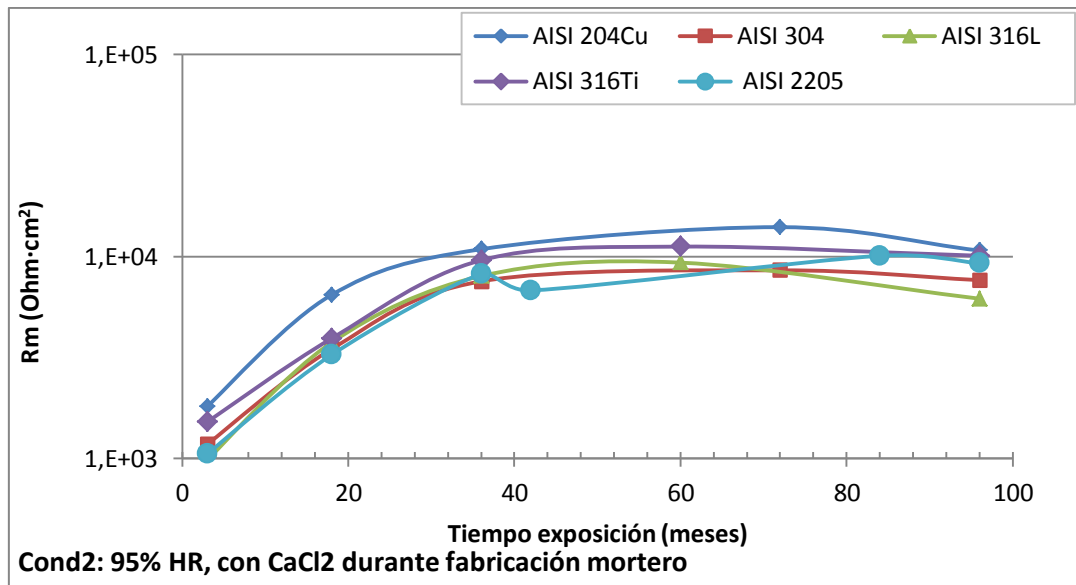
En el acero dúplex AISI 2205, se aprecia una tendencia de R_m similar a la de los austeníticos. Los menores valores obtenidos para este parámetro siguieron un problema previo en el amasado del mortero que habría hecho que esta probeta tuviera una porosidad mayor.

En la Figura 35 (b), tanto en los aceros austeníticos AISI 204, 304, 316Ti, 316L como en el dúplex AISI 2205, en los primeros 36 meses, R_m se incrementa debido a dos causas principales: por un lado, el proceso de curado del mortero, y por otro, la disminución en la concentración de cloruros que se añadieron en el mortero, ya que parte de estos pasan a formar productos durante el curado, de manera que ya no contribuirán a aumentar la conductividad de la solución porosa [24].

En líneas generales, si se comparan ambas gráficas, se observa que el valor de R_m al inicio del tiempo de exposición es menor en las probetas fabricadas con cloruros (condición 2). Sin embargo, al final de la cronología, la larga exposición a la solución de cloruros en la condición 1 conduce a una R_m mayor que la condición 2.



(a)



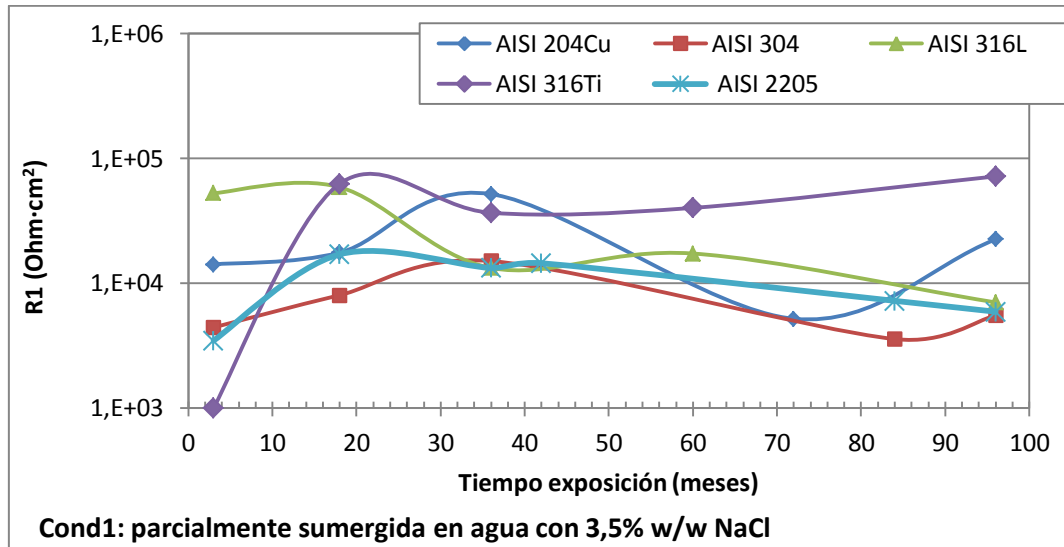
(b)

Figura 35: valor de la R_m asociada a la resistencia óhmica del mortero. (a) Condición 1 y (b) condición 2.

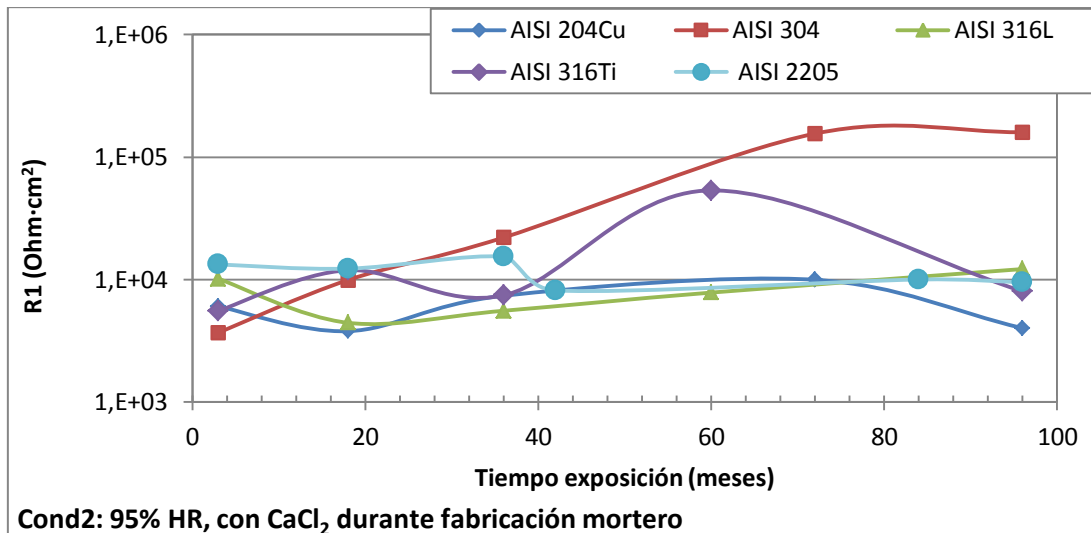
En la Figura 36 se representa la resistencia de la capa pasiva R_1 para la condición 1 (a) y la condición 2 (b). Tal y como se puede apreciar en los diagramas de Bode presentes de la Figura 31 a la 34, las constantes de tiempo de los datos de impedancia están muy próximas en el espectro de frecuencias, de forma que existe una gran dificultad a la hora de obtener datos certeros de la primera constante de tiempo (frecuencias intermedias) en las simulaciones. En ambas condiciones 1 y 2, R_1 se ve afectada por este problema, observándose la oscilación de los valores para todos los aceros austeníticos durante gran parte de la cronología.

En la Figura 37 se expone la capacidad de la capa pasiva CPE_1-T en la condición 1 (a) y la condición 2 (c). Como se ha explicado más arriba, la proximidad de las 2 constantes de tiempo provoca una incertidumbre en los resultados obtenidos. Cabe destacar que los valores de CPE_1-P (ángulo de fase del elemento CPE_1) representados en la Figura 38 (b y d) para cada condición, tienden a disminuir con el tiempo. Este hecho refleja el incremento de heterogeneidad de la capa pasiva.

Por último, si se realiza la comparación entre condiciones, se observa que los valores de CPE_1-T y R_1 para la condición 1 en general se dispersan más que para la condición 2, lo que puede sugerir la mayor agresividad en este ambiente.

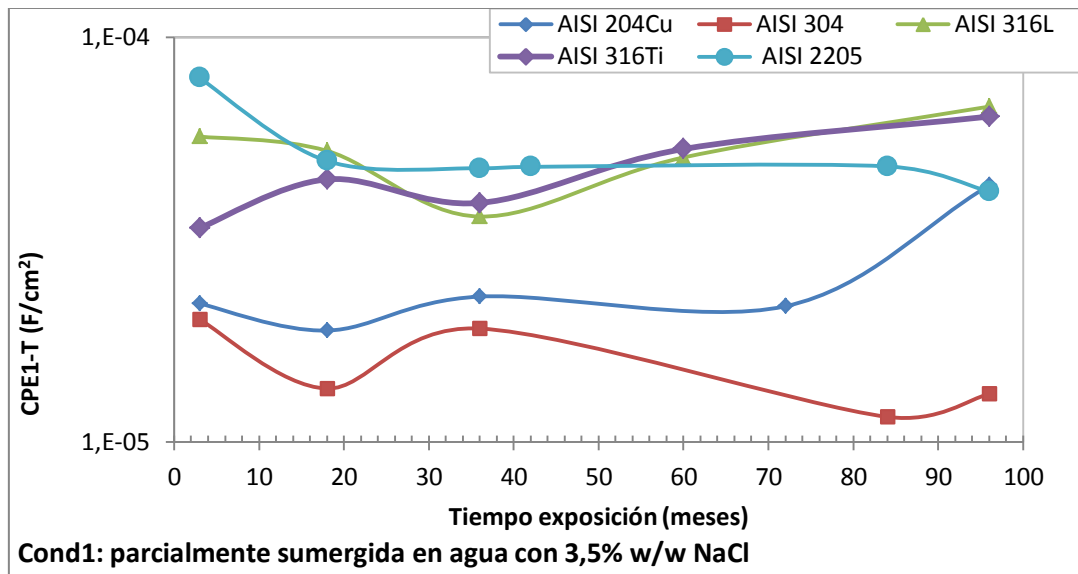


(a)

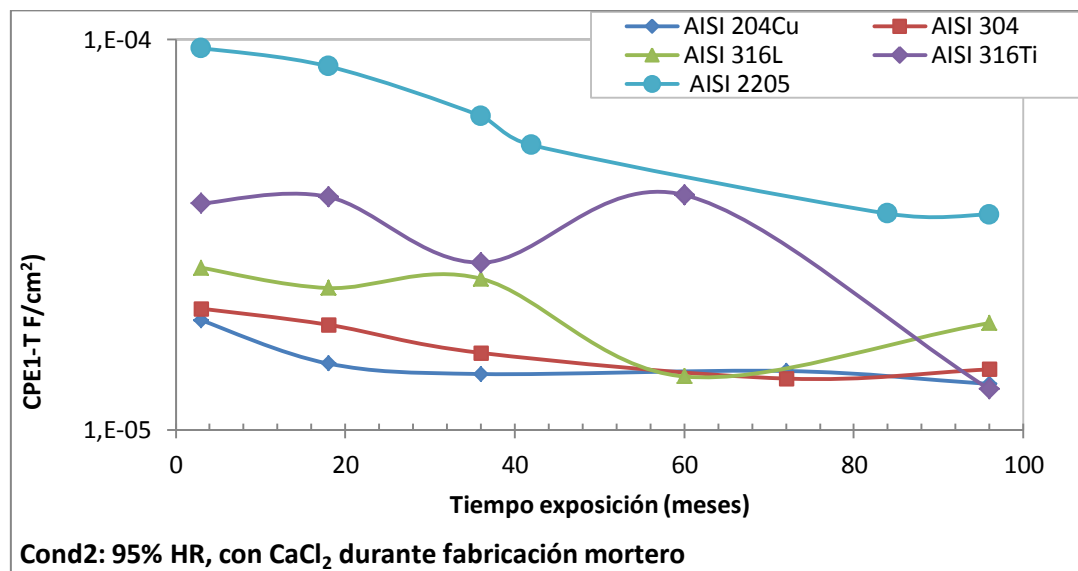


(b)

Figura 36: valor de la R_1 asociada a la resistencia óhmica de la capa pasiva. (a) Condición 1 y (b) condición 2.

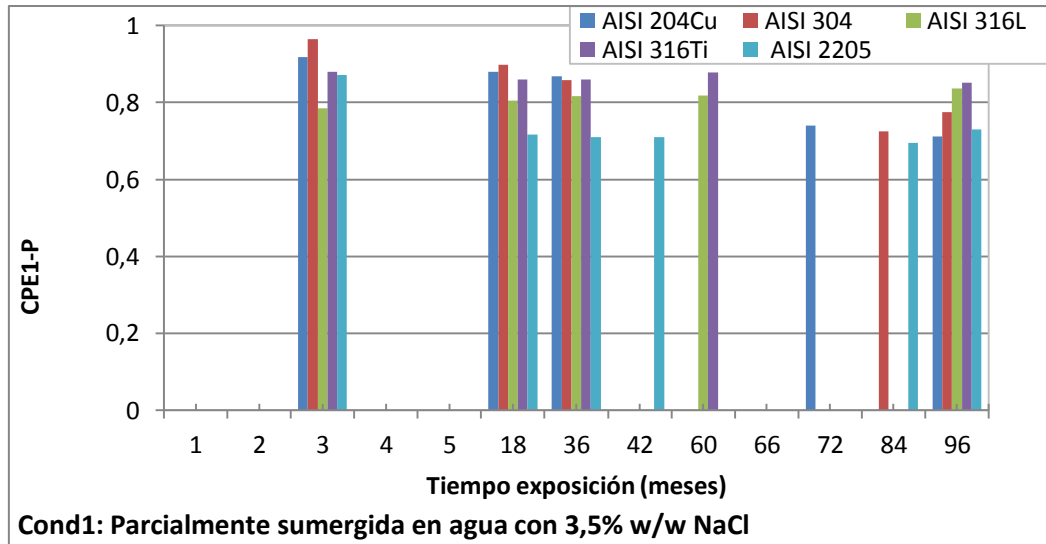


(a)

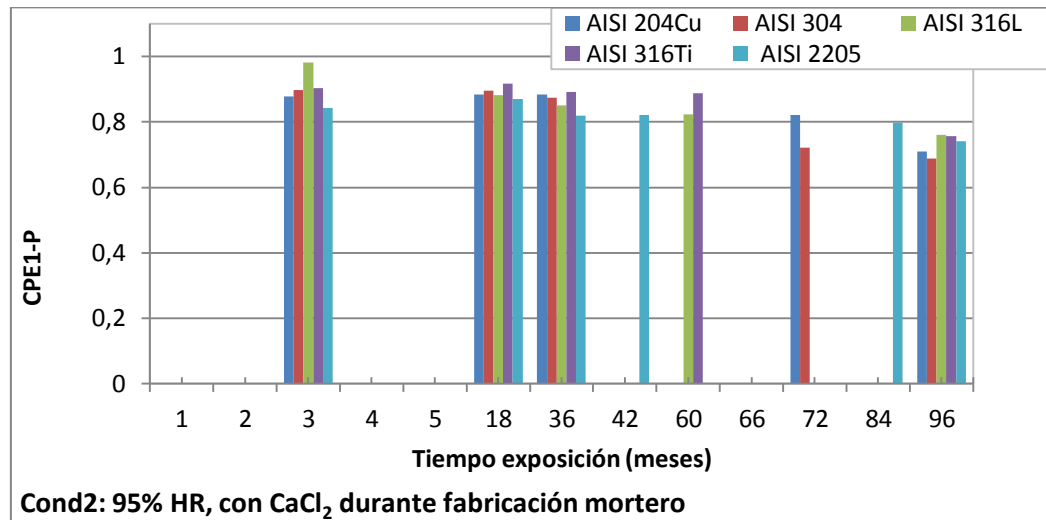


(b)

Figura 37: valores asociados a la capacidad de la capa pasiva. (a) Condición 1 y (c) condición 2.



(a)



(b)

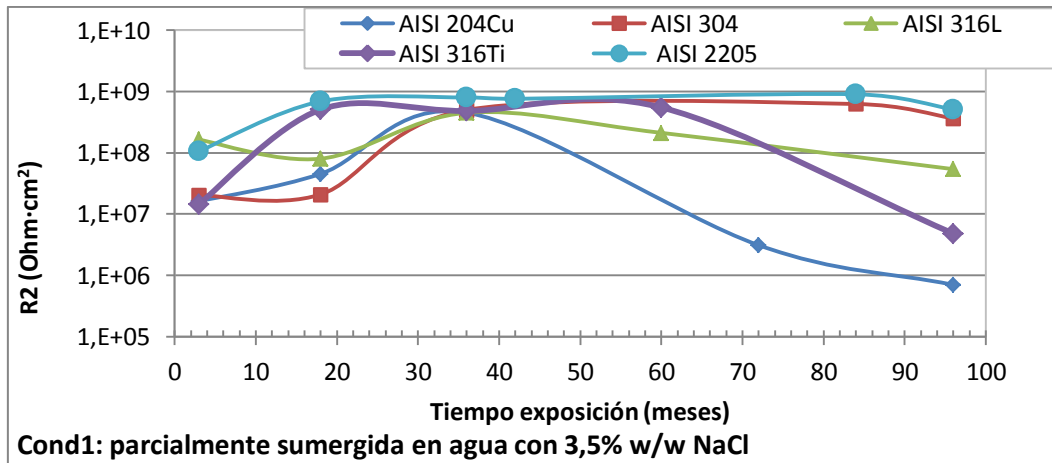
Figura 38: valores del ángulo de fase CPE2-P. (a) Condición 1 y (b) condición 2.

En la Figura 39 se muestra el valor de R_2 asociada a la transferencia de carga para la condición 1 (a) y la condición 2 (b). Se aprecia que la resistencia tiende a aumentar con el tiempo de exposición en ambas condiciones. Tras años en el mortero, la resistencia puede tomar valores próximos a $10^9 \Omega \text{ cm}^2$. El motivo es la mejora de las prestaciones de la capa pasiva que recubre al acero con el paso del tiempo. Sin embargo se observa que el aumento de R_2 se produce de forma más inmediata en la condición 1 que en la condición 2. Posiblemente se deba a que en la primera, la concentración de cloruros dentro del mortero es menor que en la segunda durante los primeros meses de exposición.

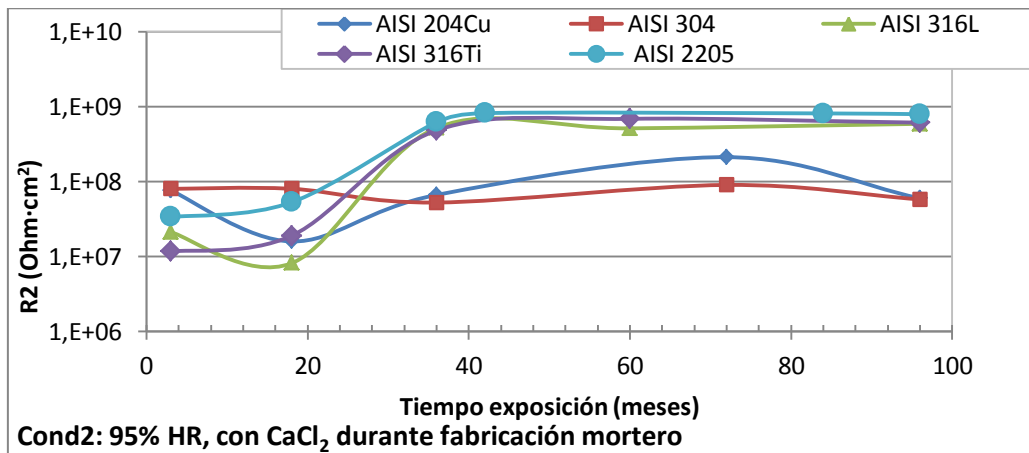
Por otra parte, en la condición 1 se aprecia un decremento de R_2 en los últimos meses de exposición en algunos aceros. En concreto, para AISI 316Ti este comportamiento puede deberse a la posible precipitación de productos TiN que disminuyan su resistencia.

Si se comparan los valores de R_1 y R_2 , se aprecia que la segunda es de 2 a 3 órdenes de magnitud superior, de forma que R_2 es la más limitante en la corrosión de las armaduras.

Respecto a la capacidad de la doble capa representada por el valor CPE_2-T en la Figura 40, para la condición 1 (a) y condición 2 (b) se observa que no existen variaciones significativas a lo largo de la cronología de exposición. Además, en cuanto al CPE_2-P (ángulo de fase de la capacidad) representado en la Figura 41, los valores son relativamente estables a lo largo del tiempo para cada tipo de acero.

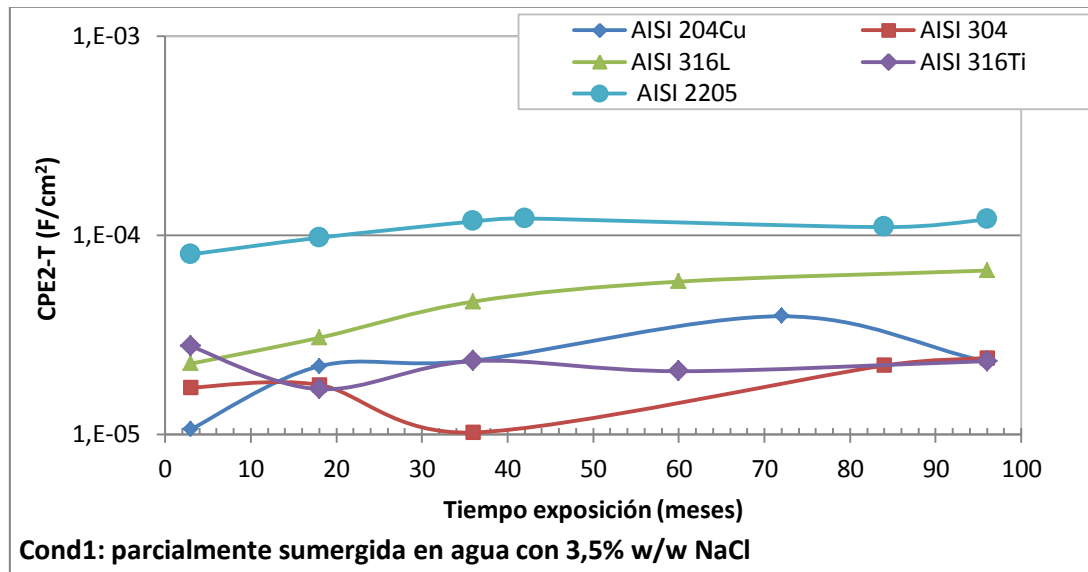


(a)

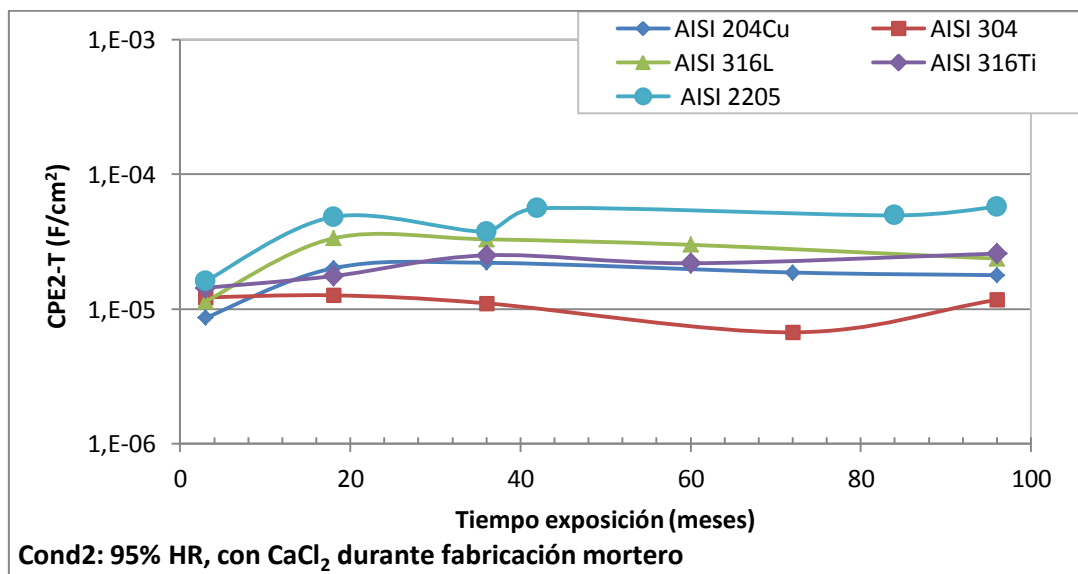


(b)

Figura 39: valor de la R_2 asociada a la transferencia de carga. (a) Condición 1 y (b) condición 2.

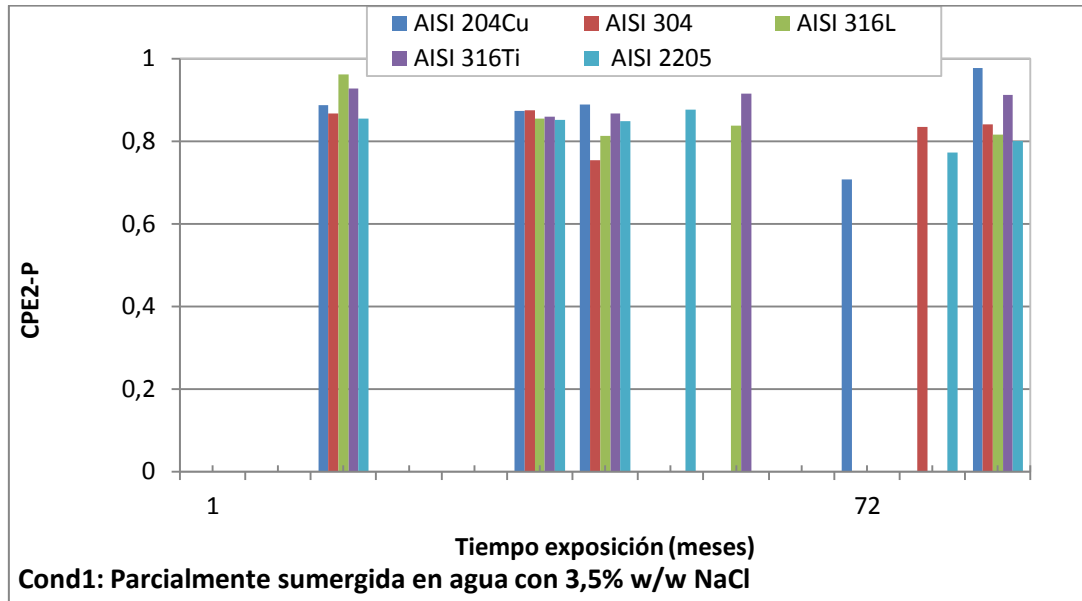


(a)

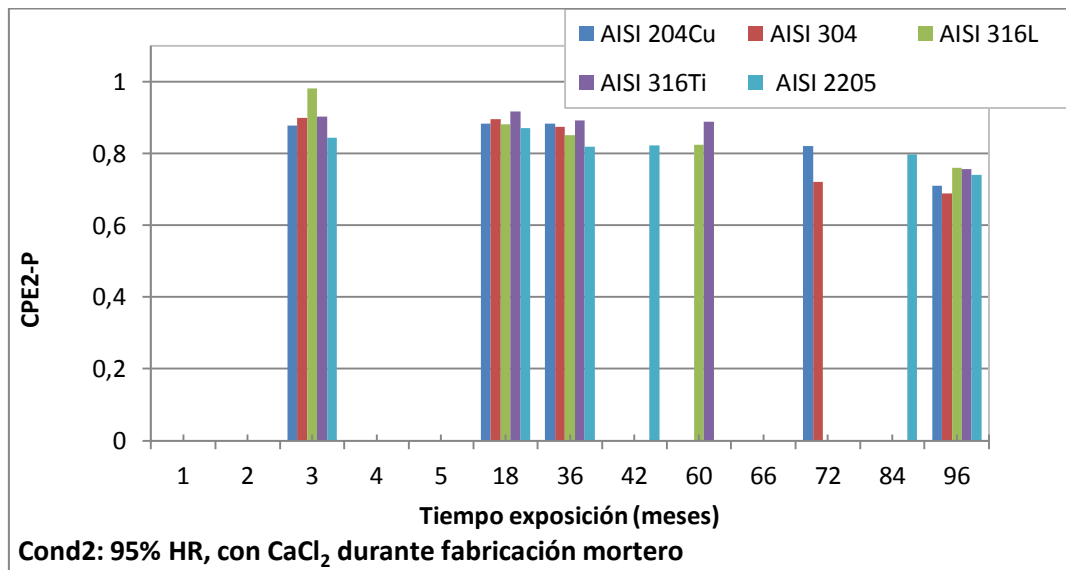


(b)

Figura 40: valores asociados la capacidad de la doble capa CPE2-T. (a) Condición 1 y (b) condición 2.



(a)



(b)

Figura 41: valores del ángulo de fase CPE2-P. (a) Condición 1 y (b) condición 2.

2. RESULTADOS DE SIMULACIÓN: ACEROS SOLDADOS

A continuación, se exponen los resultados de los ajustes de impedancia para todas las muestras de armaduras soldadas (ver Tabla 5 b), obtenidos a partir de la simulación mediante circuitos equivalentes.

2.1. AISI 204Cu, 304, 2205 SOLDADOS FRENTE A ACERO AL CARBONO

Los resultados de ajuste de impedancias para las muestras de armaduras de acero AISI 204Cu, 304 y 2205 soldadas frente a un acero al carbono tradicional han sido obtenidos empleando como punto de partida los datos de ensayo EIS que se procesaron a lo largo de 8 años.

Para simular estos datos experimentales se utilizó el circuito equivalente de “Randles” (Figura 42) es el que mejor se ajusta a la evolución de la impedancia a lo largo del tiempo de exposición.

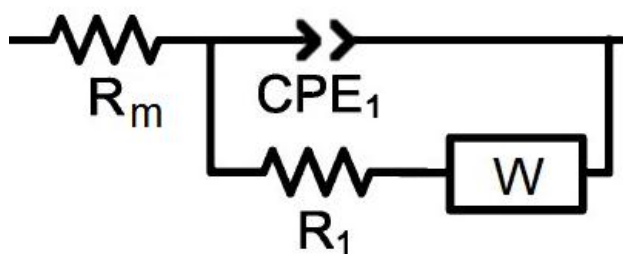


Figura 42: Circuito Randles con una constante de tiempo (R_1 - CPE_1) y elemento de difusión Warburg (W).

2.1.1. Interpretación física del circuito Randles

Como ya se ha descrito en primera instancia en el apartado 5.7 del capítulo 1, se denomina circuito de Randles a aquel que posee una impedancia que depende del efecto de un elemento de difusión y de un CPE, de forma que el segundo está conectado en paralelo al conjunto R-W serie. Debido a la característica de no homogeneidad de los procesos electroquímicos, la implementación de estos elementos proporcionan una buena aproximación a los datos experimentales. Con la

elección de un elemento Warburg de longitud finita, el circuito equivalente resultante es el que se muestra en la Figura 42.

En la Figura 42 se identifica R_m con la resistencia del mortero. El par $R_1\text{-CPE}_1$ está asociado al proceso que ocurre a frecuencias altas o intermedias y representa el proceso de corrosión que tiene lugar sobre la armadura de acero. Para confirmar esta interpretación las probetas de mortero se rompieron tras el ensayo. Tras un cuidadoso examen visual se confirmó que la corrosión se localizaba exclusivamente en la armadura de acero al carbono, sin afectar ni a la soldadura ni a la armadura de acero inoxidable (Figura 43).



(a)



(b)

Figura 43: (a) acero al carbono soldado frente a AISI 304 y decapado químicamente. (b) Aspecto tras la exposición del acero al carbono soldado frente a 304, chorreado con arena.

La impedancia Warburg (W) corresponde a la difusión de longitud finita: proceso de transferencia de masa que tiene lugar en la superficie del metal, el cual refleja la difusión del O_2 a través del mortero hasta la armadura.

En líneas generales, es conveniente aplicar el circuito Randles a materiales con una baja resistencia a la corrosión, comparativamente menor al modelo de 2 constantes de tiempo, al aparecer en el espectro la influencia del fenómeno de difusión.

A modo de ejemplo, en las Figuras 44 y 45, se exponen las simulaciones para las muestras de impedancia de los refuerzos dúplex AISI 2205 y austenítico 204Cu respectivamente, en la condición ambiental estudiada. Los resultados que se presentan han sido obtenidos mediante el ajuste de datos EIS utilizando el programa Zview.

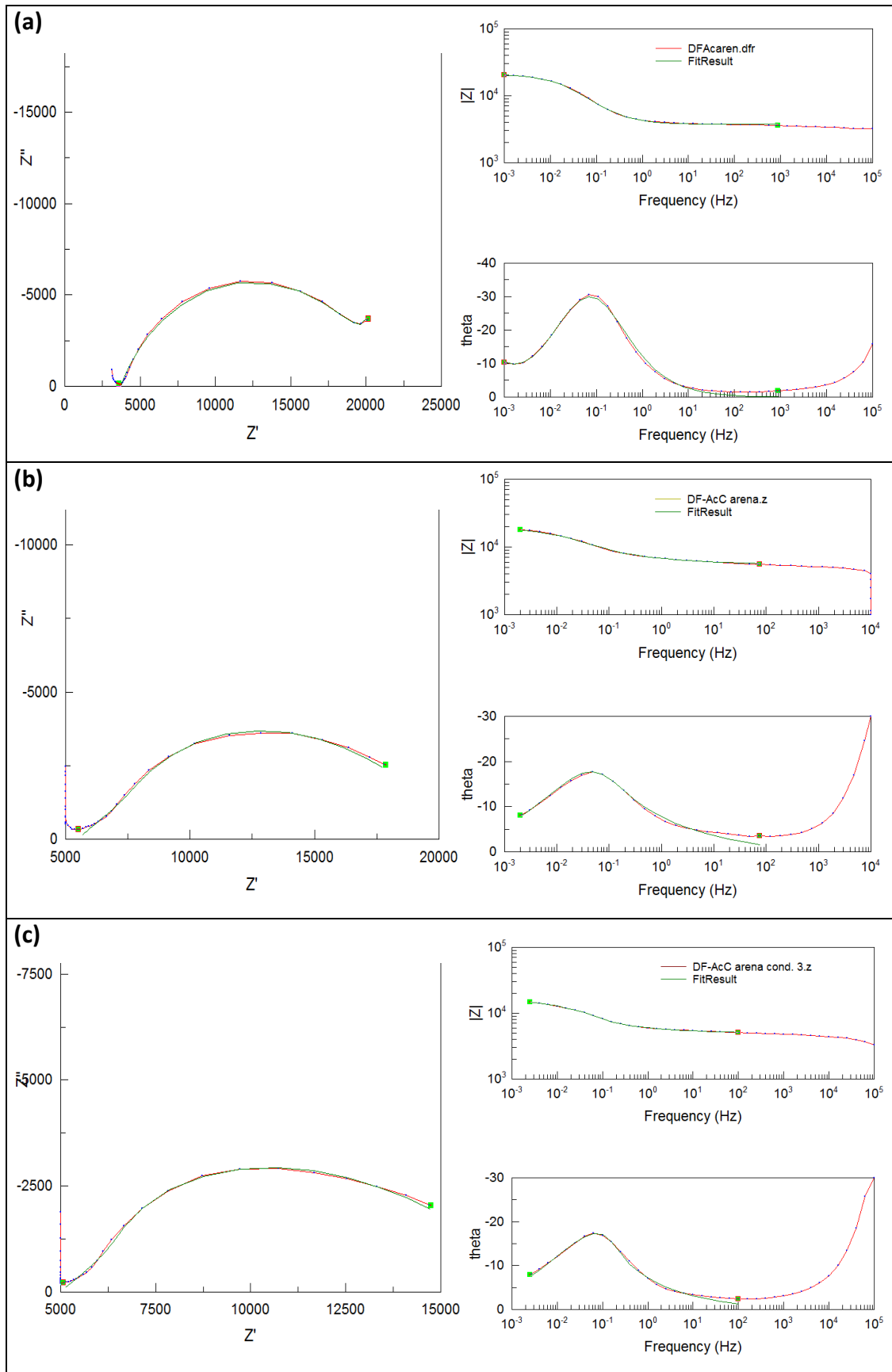


Figura 44: Ajuste de diagramas de Nyquist y Bode para la impedancia del AISI 2205-Acero al carbono: (a) 18, (b) 66 y (c) 96 meses en la condición de exposición.

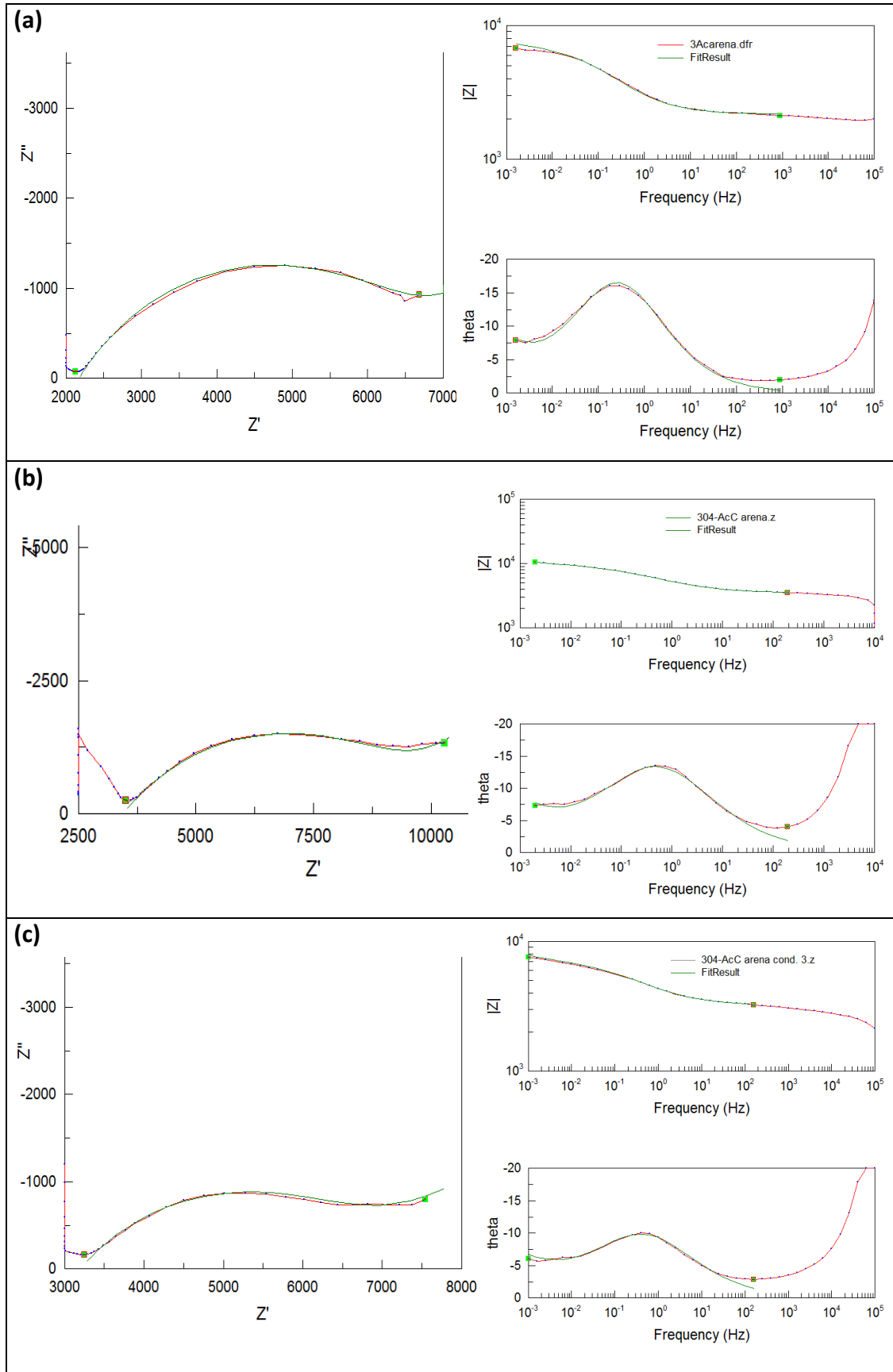


Figura 45: ajuste de diagramas de Nyquist y Bode para la impedancia del AISI 304-Acero al carbono: (a) 18, (b) 66 y (c) 96 meses en la condición de exposición.

2.2. AISI 204Cu, 304, 2205 SOLDADOS FRENTE A SÍ MISMOS

Los resultados de ajuste de impedancias para las muestras de los aceros inoxidables austeníticos AISI 204Cu, 304 y dúplex 2205 soldadas frente a sí mismas han sido obtenidos empleando como punto de partida los datos de ensayo EIS, tal y como se muestra en la Tabla 5 (b) para cada material.

Se obtuvo que el circuito equivalente de “3 Constantes de Tiempo en Cascada” de la Figura 46 es el que mejor se ajusta a la evolución de la impedancia a lo largo del tiempo de exposición.

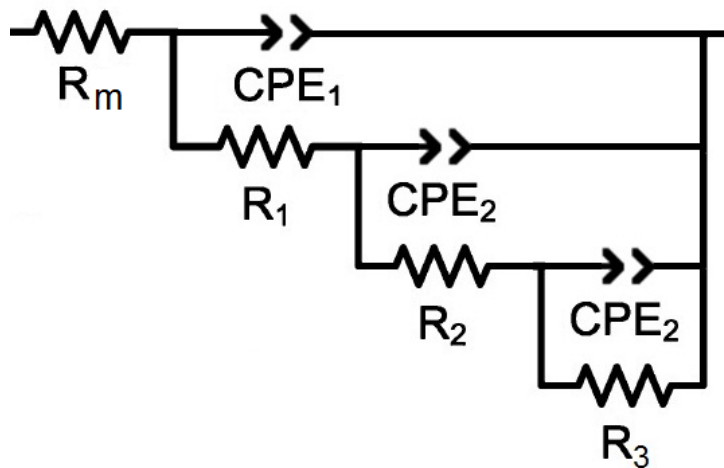


Figura 46: circuito de 3 constantes de tiempo – pares CPE-R en paralelo y conectados en cascada.

2.2.1. Interpretación física del circuito de 3 constantes

El circuito equivalente de 3 constantes (Figura 46) es una modificación del de 2 constantes de tiempo, en el cuál se le añade un nuevo par R-CPE en cascada. Para determinar el significado de la nueva constante introducida, será necesario realizar el análisis de los resultados que se obtengan con la simulación, y que serán mostrados en el apartado 2.3.1 de este capítulo. El análisis consistirá en comparar las simulaciones realizadas con este circuito para las soldaduras de AISI 204Cu, 304, y 2205 frente a los resultados obtenidos para los mismos materiales sin soldar. Con esto, será posible llegar a una conclusión sobre el efecto de la soldadura y su representación en el circuito equivalente.

A modo de ejemplo, en las Figuras 47 y 48 se exponen las simulaciones para las muestras de impedancia de los refuerzos dúplex AISI 2205 y austenítico 304 respectivamente, en la condición ambiental estudiada. Los resultados que se presentan han sido obtenidos mediante el ajuste de datos EIS utilizando el programa Zview.

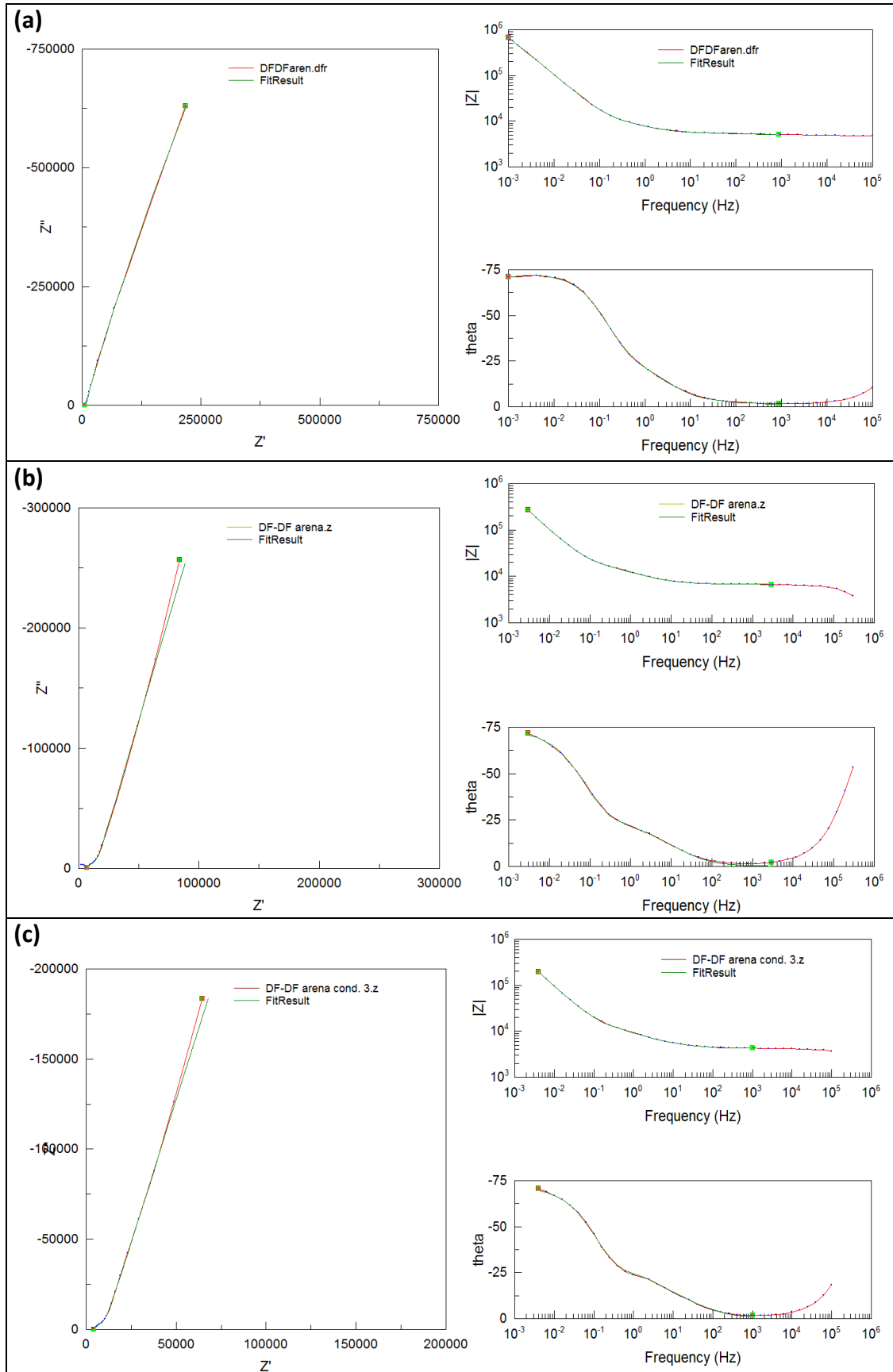


Figura 47: Ajuste de diagramas de Nyquist y Bode para la impedancia del refuerzo de acero dúplex 2205 soldado frente a sí mismo. (a) 18, (b) 66 y (c) 96 meses en la condición de exposición.

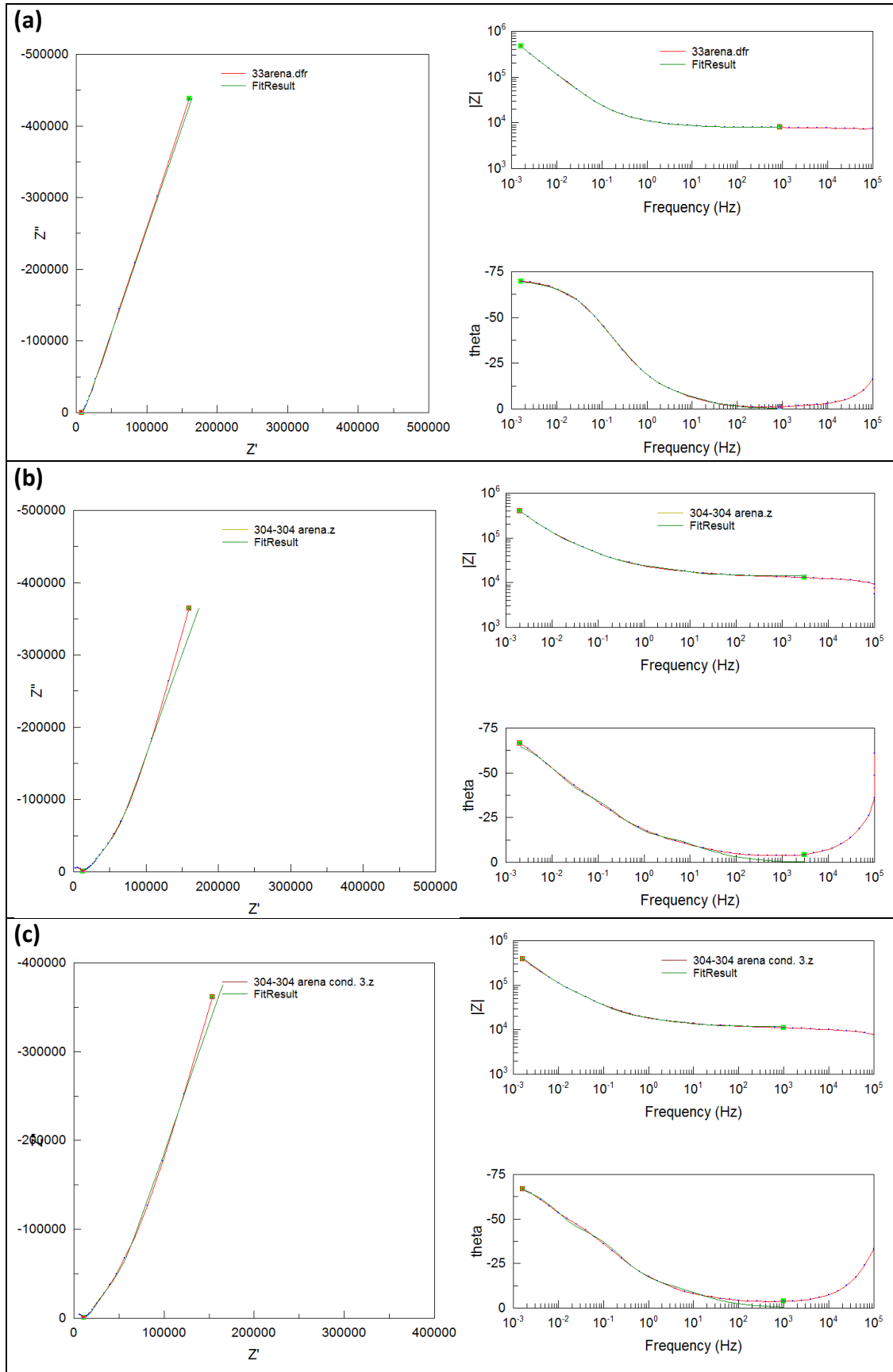


Figura 48: ajuste de diagramas de Nyquist y Bode para la impedancia del refuerzo de acero 204Cu soldado frente a sí mismo. (a) 18, (b) 66 y (c) 96 meses en la condición de exposición.

2.3. COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Como se ha descrito anteriormente, los circuitos empleados fueron el de Randles para soldaduras frente al acero al carbono, y el de 3 constantes de tiempo para soldaduras frente al mismo material. Ambos modelos consideran la resistencia del mortero. Por ello, en la Figura 42 (a), se representa el valor de R_m conjuntamente para todas las armaduras soldadas y a la única condición ambiental a la que fueron sometidas sus probetas.

Los resultados muestran una tendencia creciente del valor R_m en los primeros 18 meses, estableciéndose a mayores tiempos de exposición. Como ya se comentó, las causas principales son el curado del mortero, que provoca la disminución de la proporción de cloruros que se encuentran en la solución porosa.

Las probetas con armaduras soldadas frente al acero al carbono parecen tener valores de R_m algo más bajos que aquellas con refuerzos inoxidables soldados frente a sí mismos. Esta menor resistencia de los morteros podría estar relacionada con micro grietas causadas por productos de corrosión expansivos generados por el intenso ataque que sufre el acero al carbono en estas condiciones.

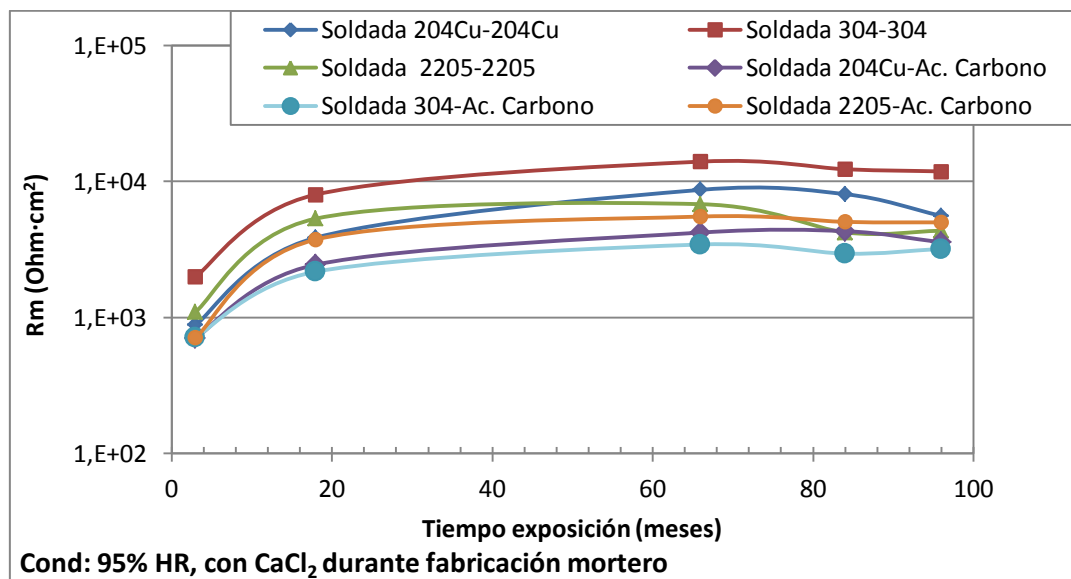


Figura 49: Resistencias óhmicas R_m del mortero en las probetas con armaduras soldadas y expuestas a la condición ambiental.

En la Figura 43 se representan los valores asociados a la primera constante de tiempo, el par R_1 -PCE₁, de las barras soldadas frente acero al carbono. Para el dúplex AISI 2205, la R_1 se incrementa a lo largo del tiempo de exposición. Sin embargo, en el AISI 304 se mantiene estable mientras que en el AISI 204Cu oscila notablemente. Este último caso puede deberse al efecto de la difusión, que dificulta el ajuste de los datos experimentales por quedar la 1ª constante de tiempo oculta tras ella.

Los valores de capacidad son altos, un orden de magnitud por encima de los típicos esperados para una capacidad de la doble capa. Sin embargo, otros autores han observado previamente capacidades de la doble capa con estos valores en armaduras activa [24].

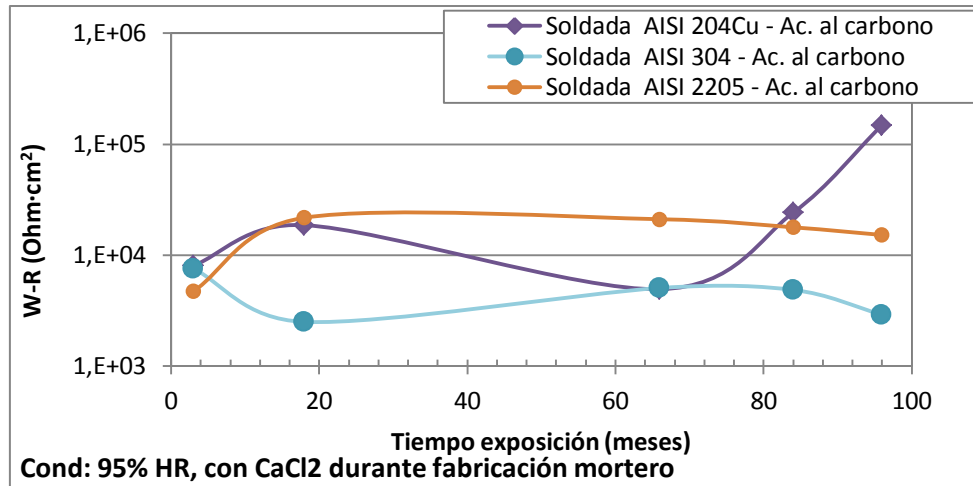
Por otro lado, si se observa el valor de la dispersión con la frecuencia asociado al CPE de la Figura 43 (c), se aprecia cómo se reduce este valor para los tres materiales a lo largo del tiempo, alejándose de 1, que representa el comportamiento ideal de un condensador. Este hecho puede ser debido al aumento de heterogeneidades en la capa pasiva o en la intercara armadura-mortero.

En la Figura 51 (a y b) se representan los valores del elemento Warburg de difusión para el circuito Randles. La Figura 51 (c) muestra el valor del coeficiente Warburg, calculado a partir de los otros parámetros que constituyen el elemento W proporcionados por el software Zview. Es preciso destacar que el cálculo del coeficiente de difusión Warburg σ , se calcula mediante la expresión:

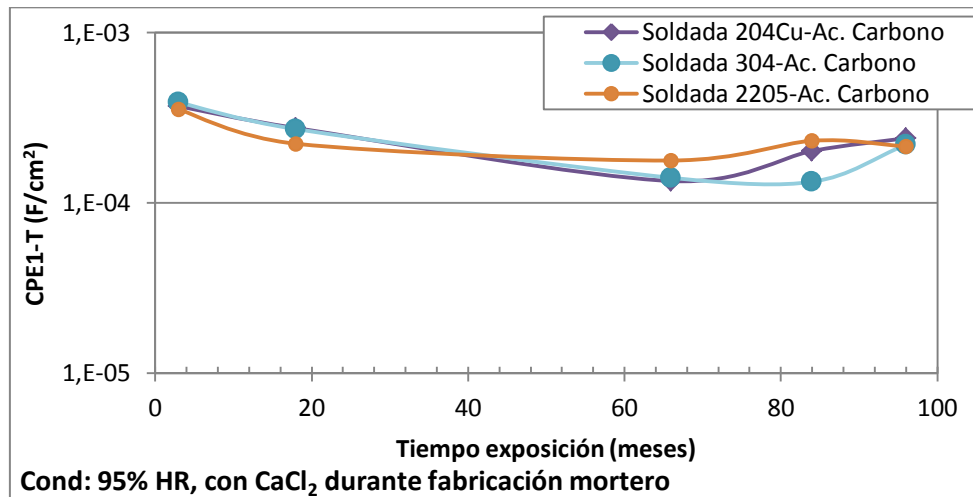
$$\sigma = \frac{W - R}{(2 \cdot W - T)^{W-P}} \quad (46)$$

Donde se fija $W-P = 0,5$ al considerarse una difusión de longitud finita.

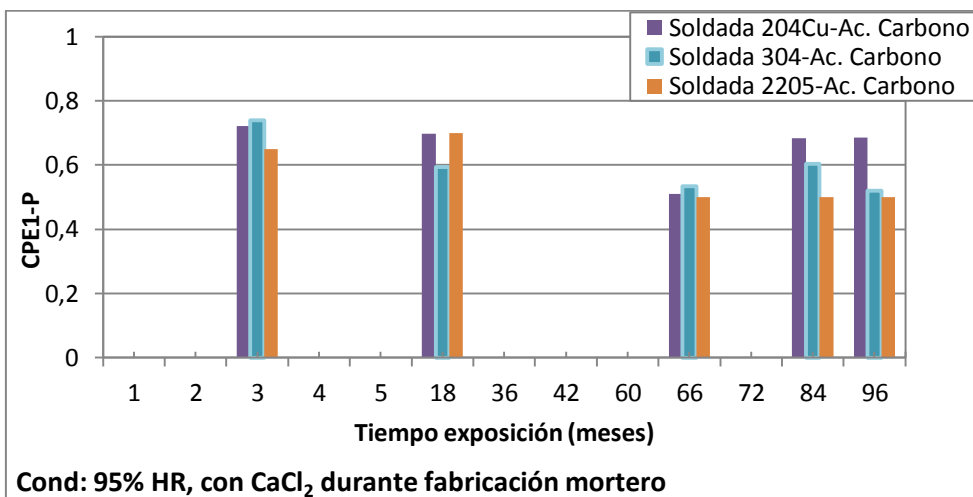
En líneas generales, se observa que existe una clara diferencia entre el dúplex AISI 2205 y los austeníticos AISI 204Cu y 304. El coeficiente de Warburg para el primero aumenta en gran medida durante los primeros 18 meses, diferenciándose de los austeníticos con un valor muy superior. Esto indica que la difusión es mucho menos intensa en el caso del dúplex AISI 2205. En tiempos de exposición altos, el AISI 204Cu se diferencia del AISI 304, aumentando su coeficiente y disminuyendo así la difusión.



(a)

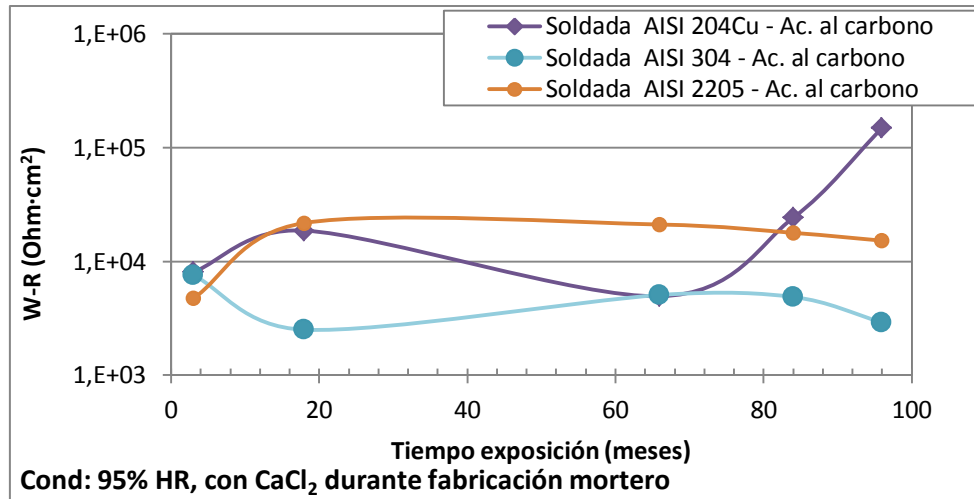


(b)

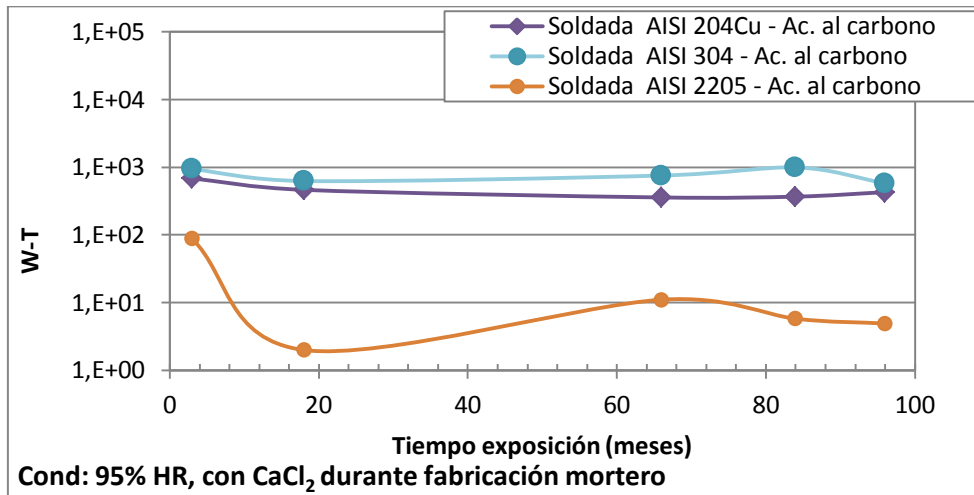


(c)

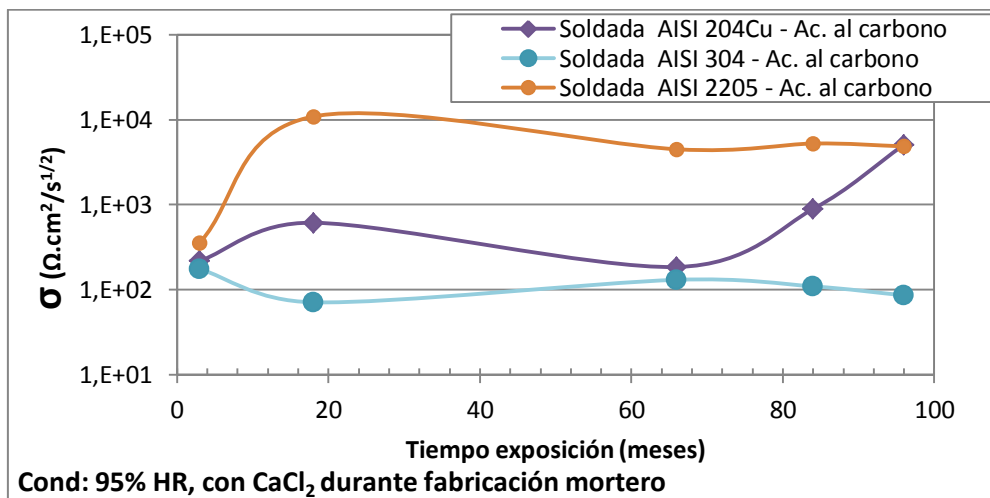
Figura 50: valores asociados a la 1ª constante de tiempo para los aceros soldados frente al acero al carbono en la condición de exposición. (a) R1 (b) CPE1-T (c) CPE1-P.



(a)



(b)



(c)

Figura 51: valores del elemento Warburg asociados a la difusión para los aceros soldados frente al acero al carbono en la condición de exposición. (a) W-R (b) W-T (c) coeficiente de Warburg.

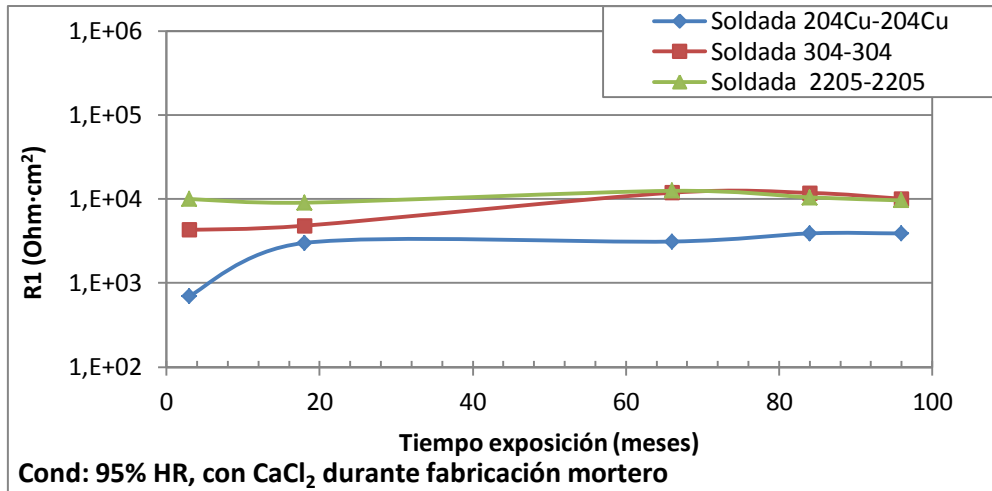
2.3.1. AISI 204Cu, 304, 2205 no soldados frente a los soldados

Por último, es posible realizar la comparación de armaduras no soldadas frente a las soldadas, constituidas por los aceros AISI 204Cu, 304, y 2205 y expuestas a la condición de 95% Humedad Relativa (donde las probetas se fabricaron con adición de cloruros).

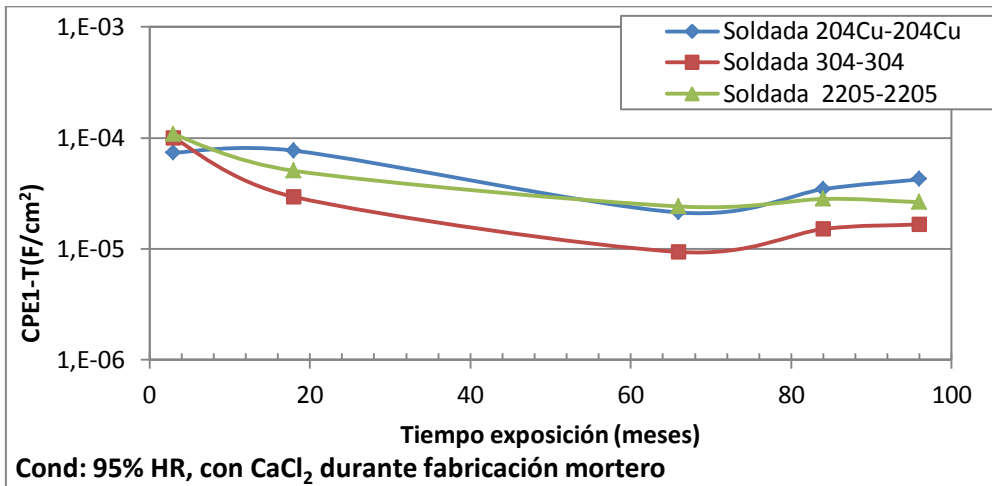
Para ello, primero se analizarán los valores de los parámetros obtenidos en las simulaciones con el circuito de 3 constantes de tiempo. Después se relacionarán con los parámetros del circuito de 2 constantes de tiempo, de forma que se podrán identificar los elementos y procesos asociados al primero.

En la Figura 52 se exponen los parámetros de la 1ª constante de tiempo obtenidos en el ajuste de aceros soldados frente a ellos mismos (circuito 3 constantes de tiempo, Figura 46). La Figura 52 (a) señala que R_1 alcanza una estabilidad que se mantiene hasta tiempos largos de exposición para los tres materiales, si bien, en el caso de los austeníticos, esta tendencia viene precedido de un crecimiento inicial. Se observa que para el tipo de soldadura 204Cu-204Cu, R_1 se incrementa en los 18 primeros meses, y llega a dicha estabilidad mucho más rápidamente que en el caso del 304-304.

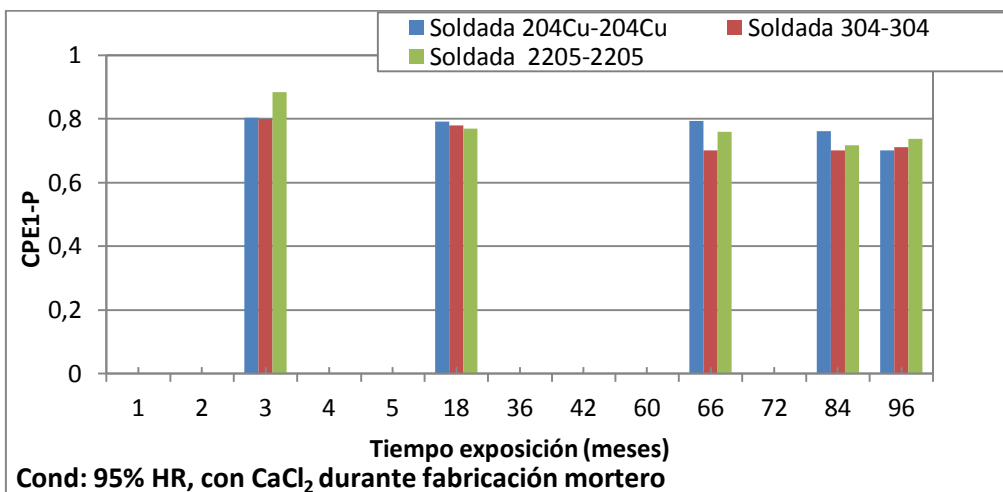
La capacidad CPE_1-T representada en la Figura 52 (b), refleja un comportamiento similar en los tres materiales, con una tendencia decreciente que indica que la constante de tiempo se desplaza a frecuencias mayores a lo largo de la cronología. En los últimos meses la capacidad vuelve a aumentar ligeramente.



(a)



(b)



(c)

Figura 52: valores asociados a la 1ª constante de tiempo para los aceros soldados frente a sí mismos en la condición de exposición. (a) R1 (b) CPE1-T (c) CPE1-P.

La segunda constante de tiempo viene definida en la Figura 53 por los valores de R_2 (a) y CPE_2 (b y c). A diferencia de R_1 (Figura 52 a), se observa que la tendencia de R_2 es decreciente para los tres tipos de materiales. Para tiempos superiores a 66 meses, tanto la armadura 2205-2205 como la 304-304 estabilizan su valor de R_2 , al contrario de lo que ocurre en el 304-304, que sigue decreciendo.

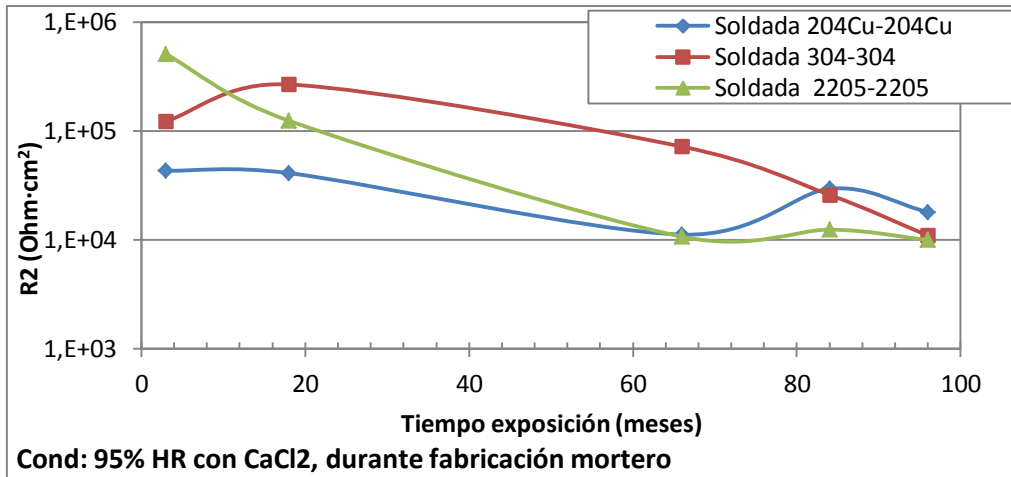
Además, hay que destacar que los valores de R_2 están entre los 10^6 y los $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que los de R_1 sólo alcanzan valores cercanos a $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a tiempos de exposición largos.

El valor de la capacidad CPE_2 -T de la Figura 53 (b) es relativamente estable en los tres materiales. Además este parámetro muestra siempre valores similares hasta los 66 meses. Después de ese tiempo, aparentemente se produce una dispersión en el valor de CPE_2 -T. En cualquier caso los valores de CPE_2 -P son del mismo orden de magnitud que los típicamente aceptados para una capacidad de la doble capa, pero los valores de R_2 llegan a ser bastantes bajos, incompatibles con el proceso de pasividad que se ha comprobado que experimentan este tipo de armaduras durante todo el ensayo.

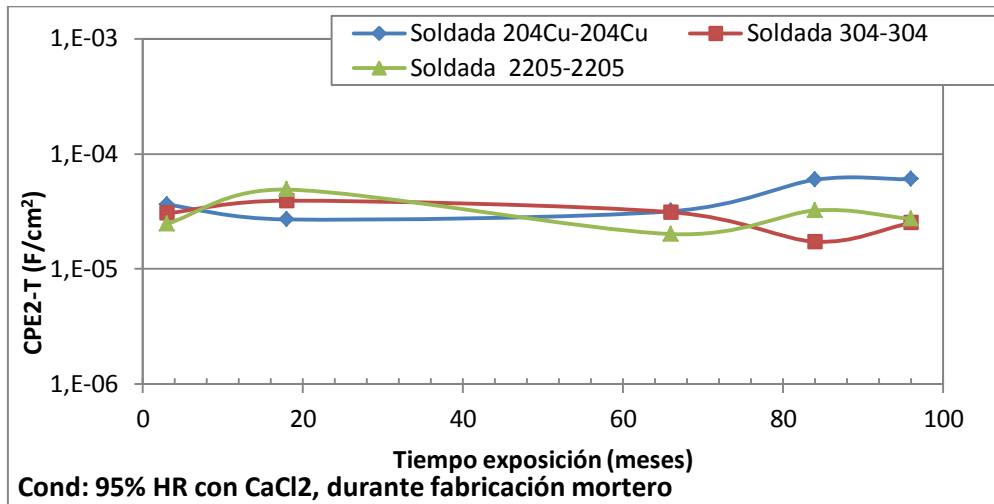
Comparando los productos $CPE_1 \cdot R_1$ con $CPE_2 \cdot R_2$ se deduce que las frecuencias de ambas constantes de tiempo son muy próximas.

La tercera constante de tiempo viene representada en el circuito de la Figura 54. En (a) se observa que los valores de R_3 tienen una tendencia creciente, que está muy pronunciada en el dúplex. Además, se destaca que los valores se encuentran por encima de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, (llegando a los 10^9 en el 2205-2205). Estos rangos de R_3 son muy superiores a los presentados por R_1 y R_2 .

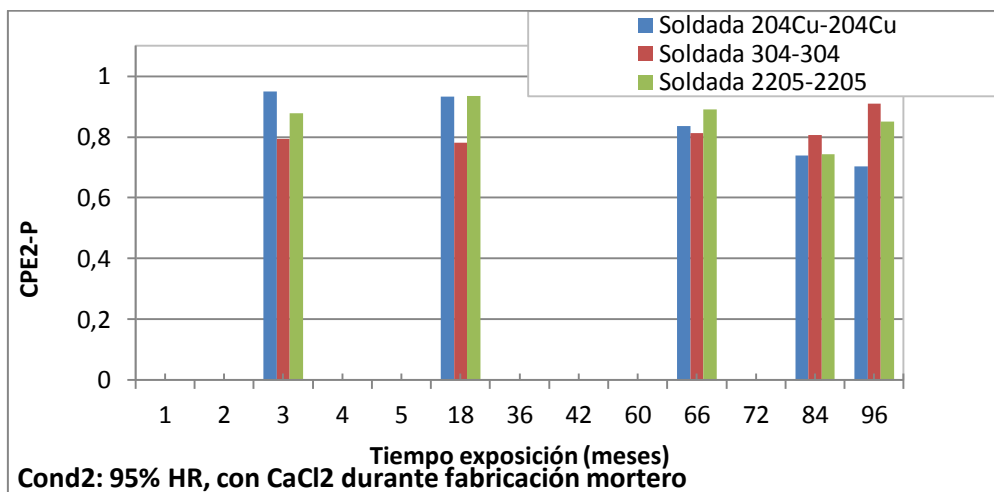
En la Figura 54 (b), se observa los valores de CPE_3 -T. En ellos se destaca la tendencia creciente a lo largo de la cronología, a diferencia de las tendencias decrecientes de CPE_1 -T, y CPE_2 -T.



(a)

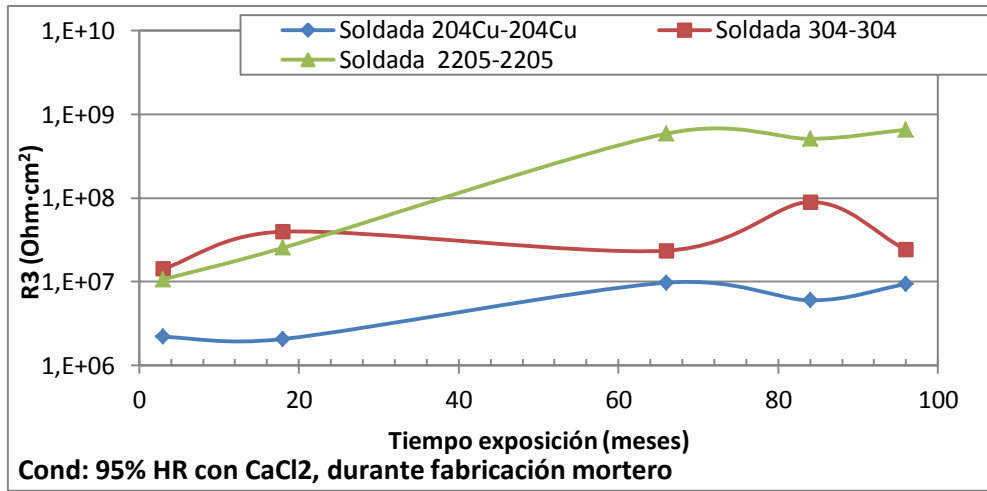


(b)

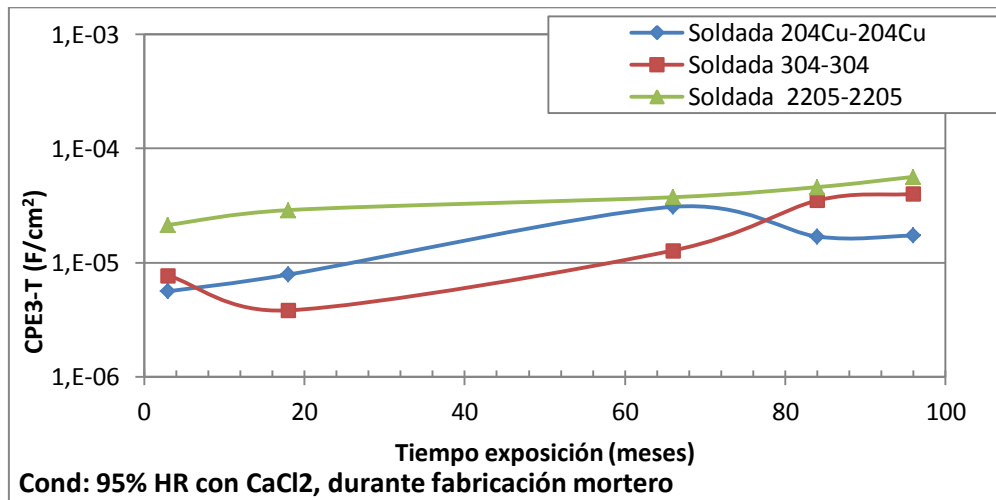


(c)

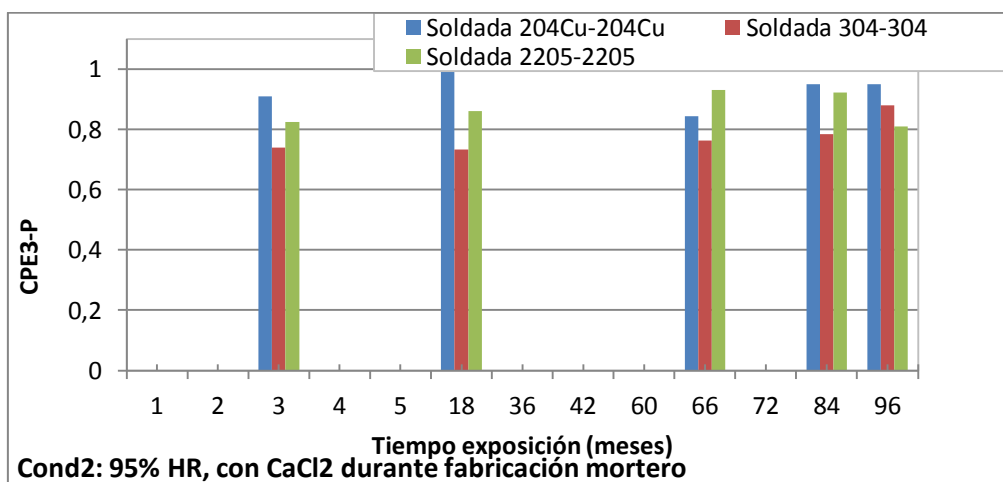
Figura 53: valores asociados a la 2ª constante de tiempo para los aceros soldados frente a sí mismos en la condición de exposición. (a) R2 (b) CPE2-T (c) CPE2-P.



(a)



(b)



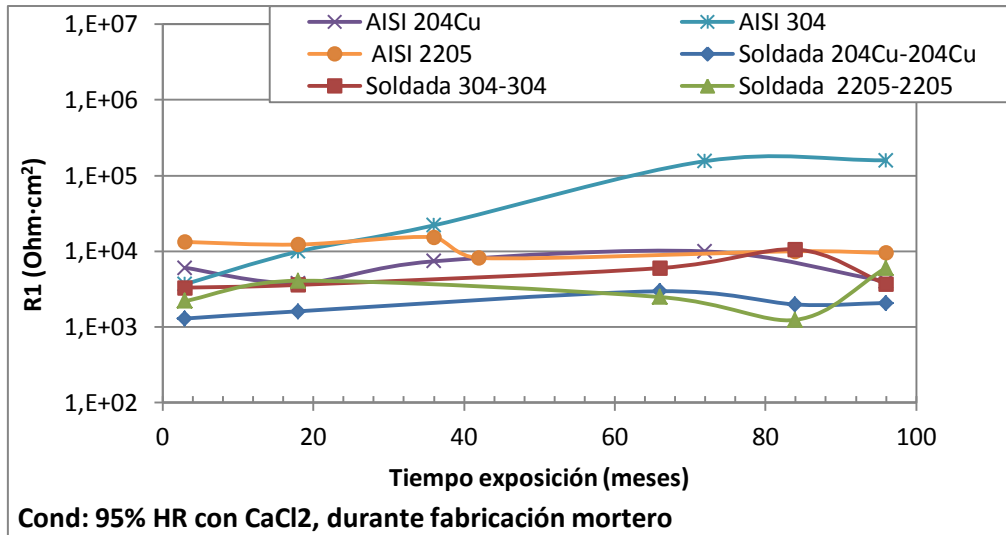
(c)

Figura 54: valores asociados a la 3ª constante de tiempo para los aceros soldados frente a sí mismos en la condición de exposición. (a) R3 (b) CPE3-T (c) CPE3-P.

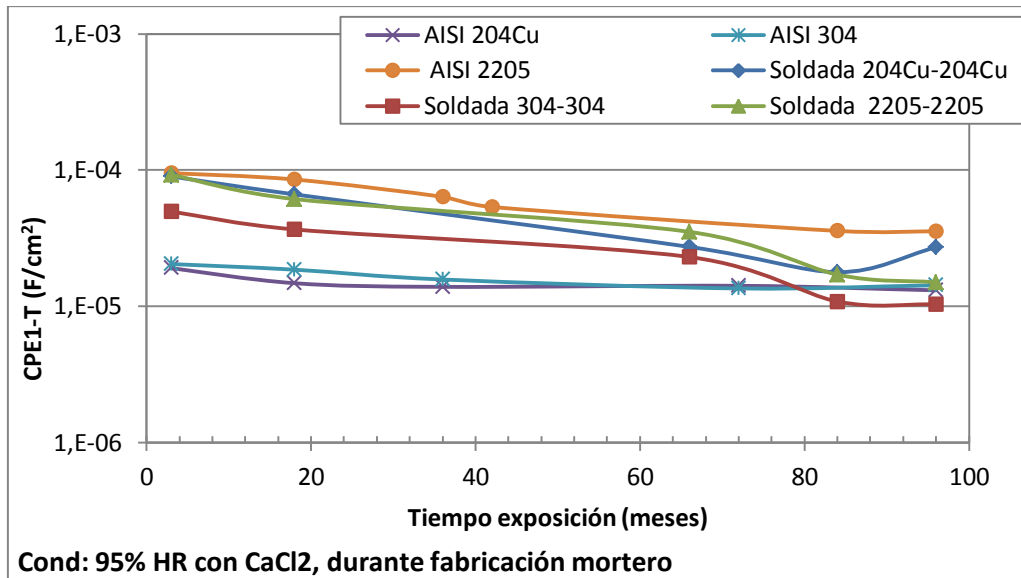
Tomando en cuenta los resultados mostrados y detallados en este apartado, si se realiza la comparación de los parámetros obtenidos con los correspondientes a la simulación de aceros no soldados (circuito de dos constantes), se llega a las deducciones siguientes:

- Los altos valores de R_3 , y las tendencias crecientes de éste parámetro y de CPE_3-T coinciden con el comportamiento de los parámetros R_2-CPE_2 del circuito de 2 constantes de tiempo (comparativa en Figura 56).
- La tendencia y valores de R_1-CPE_1 en el circuito de 3 constantes de tiempo se asocia al comportamiento de la 1ª constante de tiempo del circuito comparado (Figura 55).

En consecuencia, R_2-CPE_2 es la constante de tiempo que modela el comportamiento del sistema por efecto de la soldadura.

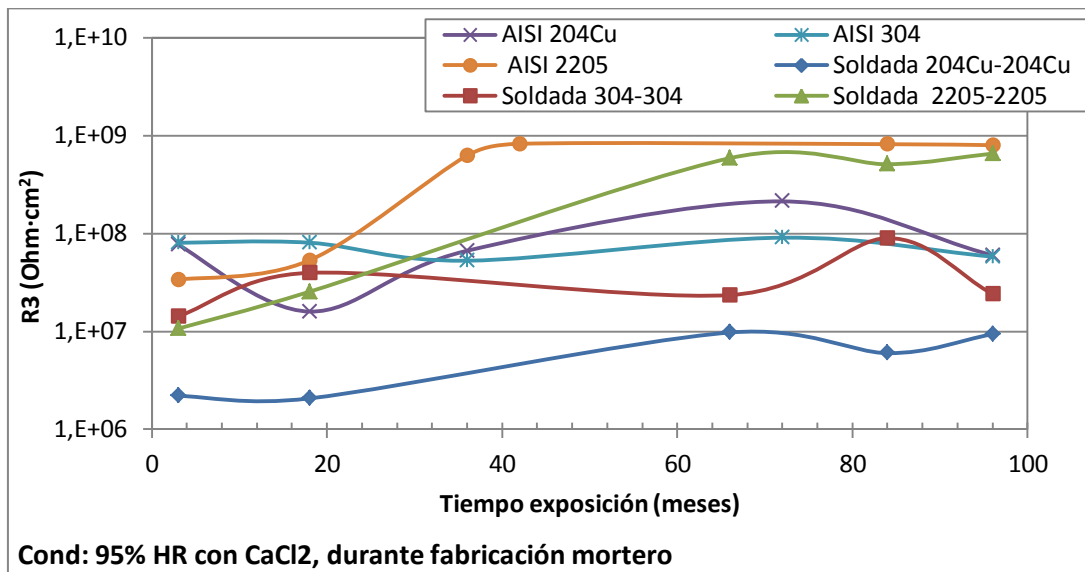


(a)

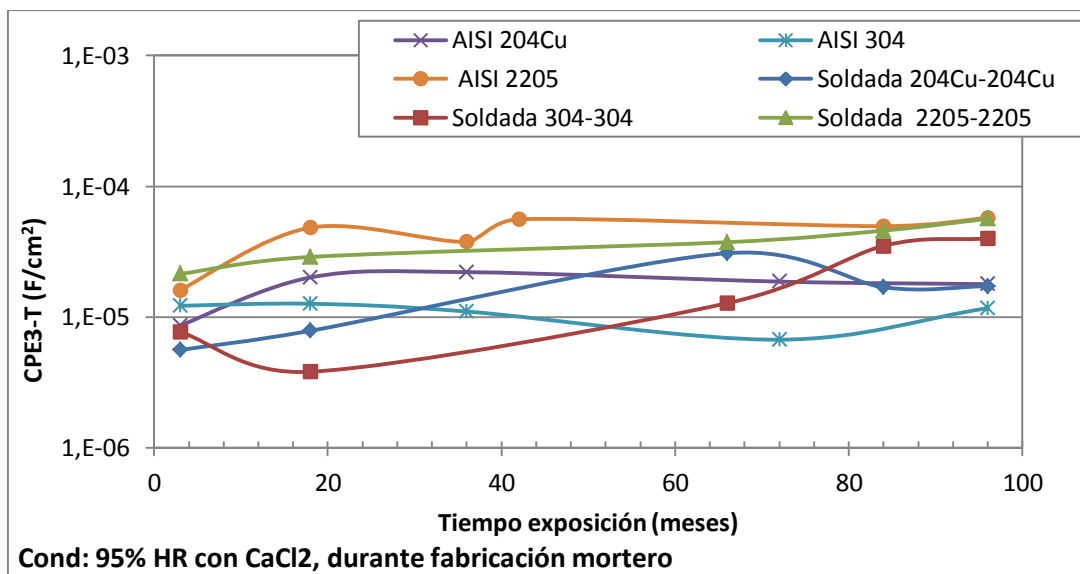


(b)

Figura 55: Comparativa de R1-CPE1 para los circuitos de 2 y 3 constantes de tiempo. (a) R1 de ambos circuitos, y (b) CPE1 de ambos circuitos.



(a)



(b)

Figura 56: Comparativa de R2-CPE2 con R3-CPE3 para los circuitos de 2 y 3 constantes de tiempo respectivamente. (a) Comparación de R2 frente R3, y (b) comparación de CPE2 frente a CPE3.

3. ACERO AL CARBONO

Los datos experimentales con los que se ha trabajado han sido los correspondientes a 2 y 4 meses de exposición (Tabla 5). En este caso, debido a la escasez de datos de ensayos EIS fiables, las muestras con las que fue posible trabajar fueron sólo las dos mencionadas. El material fue sometido a dos condiciones ambientales (punto 2.2 del capítulo 3).

Para ambas condiciones, de nuevo se obtuvo que el circuito equivalente Randles (Figura 48) es el que mejor se ajusta a los datos experimentales de impedancia. En la (Figura 58) se muestra el resultado de los valores obtenidos en las simulaciones para todos los parámetros y en ambas condiciones.

Teniendo en cuenta la poca cantidad de muestras relativas a tiempos de exposición, es difícil explicar el comportamiento de este material. Sin embargo, en la Figura 57, se observa que el coeficiente de Warburg (producto del cálculo de sus parámetros) para el acero al carbono en la condición 2 disminuye su valor drásticamente, indicando un incremento en el proceso de difusión.

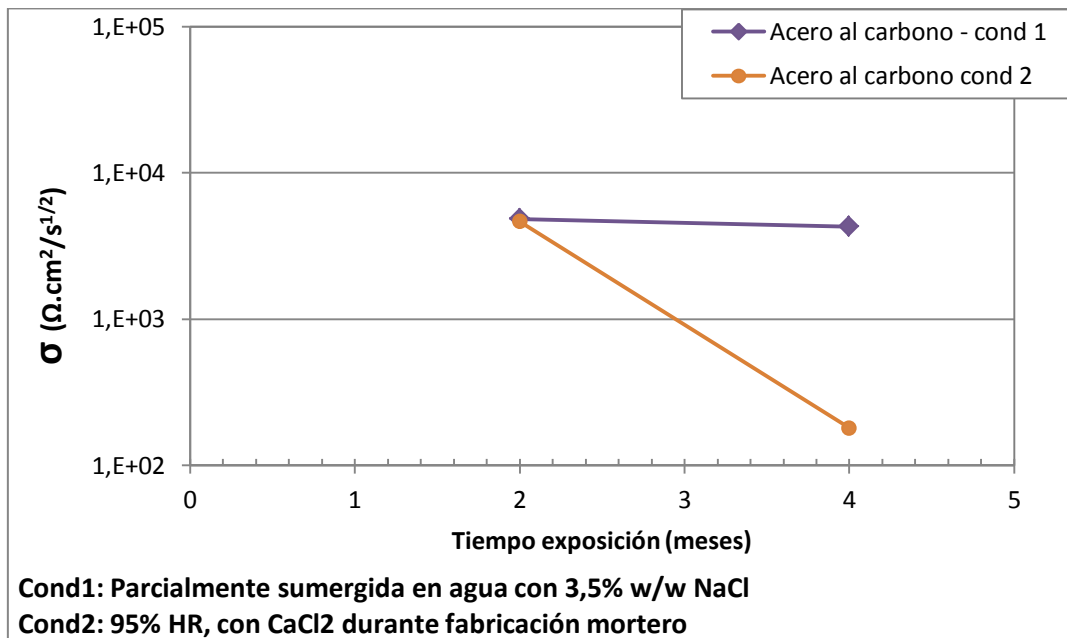


Figura 57: coeficiente σ para acero al carbono en las dos condiciones de exposición.

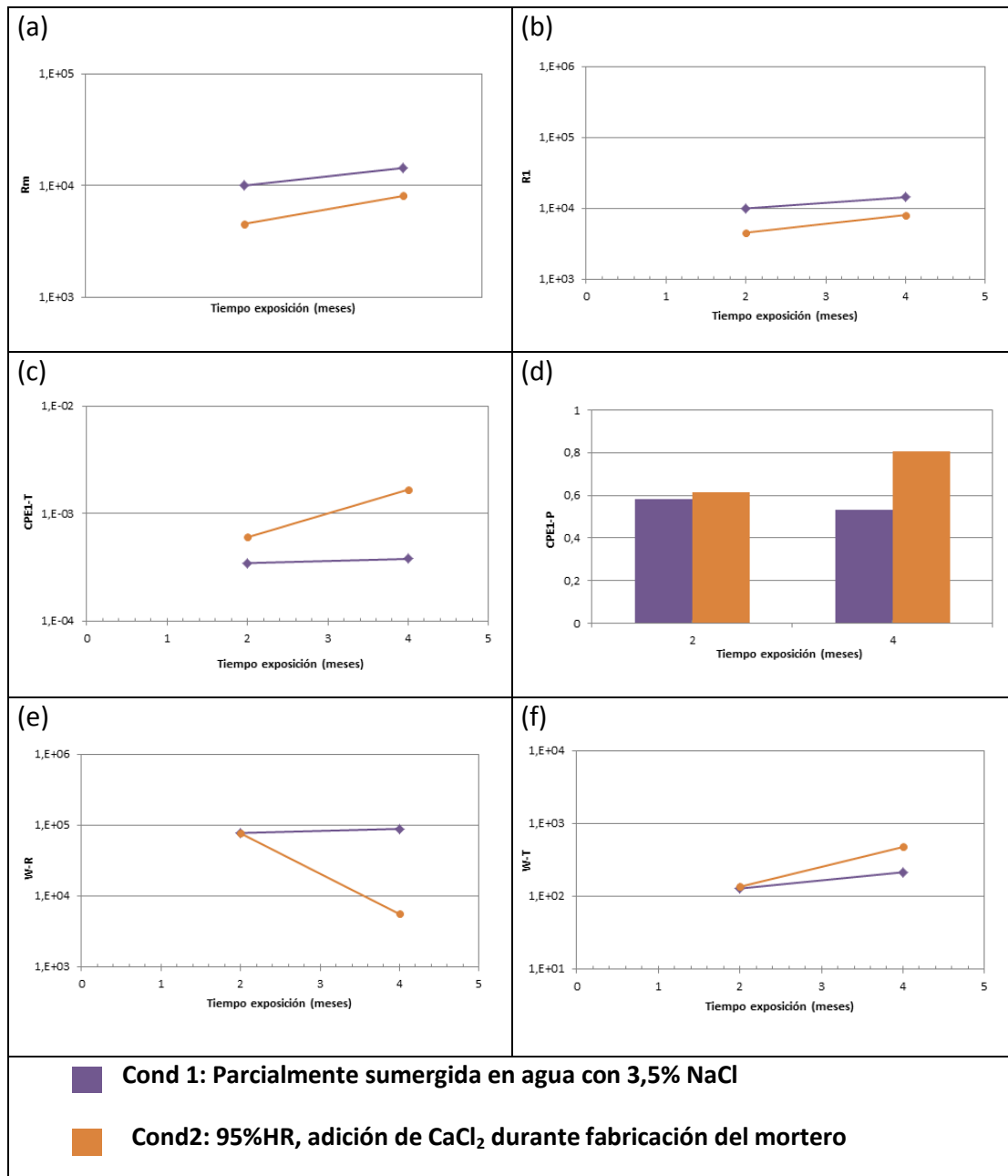


Figura 58: representación del ajuste de los valores para el circuito equivalente Randles aplicado al acero al carbono. (a) R_m , (b) R_1 , (c) CPE1-T , (d) CPE1-P , (e) $W-R$ y (f) $W-T$.

Capítulo 5:

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

1. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se extraen de los resultados obtenidos en el presente proyecto son:

1. Los tres circuitos equivalentes empleados para modelar la respuesta de impedancia son capaces de simular con relativa precisión a los datos experimentales.
2. Los valores de los parámetros extraídos de estos circuitos permiten establecer hipótesis sobre los procesos que determinan el comportamiento frente a la corrosión de los sistemas estudiados.
4. El circuito de “2 Constantes de Tiempo en Cascada” es adecuado para simular las impedancias de armaduras de acero inoxidable embebidas en mortero. Se ha identificado que la 1ª constante de tiempo puede estar asociada a las características electroquímicas de la capa pasiva que recubre la superficie del acero, así como que la 2ª constante con el proceso de transferencia de carga que tiene lugar a bajas frecuencias.
5. El análisis de los espectros de probetas reforzadas con aceros inoxidables sin soldar informa que, en general, la condición de inmersión parcial en disolución con 3,5% de NaCl es más agresiva que la exposición a un 95% de HR y adición de cloruros en el amasado.
6. La aplicación del circuito “Randles” ha dado resultados coherentes para armaduras constituidas por acero al carbono, así como en refuerzos de inoxidables soldados frente a acero al carbono. La velocidad de corrosión de las barras de acero al carbono es considerable en las condiciones de exposición estudiadas. Además, se refleja el fenómeno de difusión del O_2 a través del mortero hasta la superficie de la armadura a través del elemento Warburg.
7. El circuito de “3 Constantes de tiempo en Cascada” ha permitido identificar la soldadura de armaduras de aceros inoxidables soldados frente a sí mismos, que se refleja en la aparición de una constante de tiempo adicional a frecuencias medias en el espectro de EIS.

3. El proceso de obtención e interpretación de los datos ha tenido que enfrentarse a las siguientes limitaciones:

- Las constantes de tiempo suelen estar próximas en el espectro de frecuencias, de forma que se solapan e incluso pueden quedar ocultas unas bajo las otras. generalmente las impedancias a menores frecuencias dominan sobre las de frecuencias mayores, al ser de mayor magnitud.
- Los valores obtenidos a partir de las constantes de tiempo de bajas frecuencias se definen por extrapolación de unos pocos datos experimentales.
- Los modelos de circuitos equivalentes simulan a los sistemas reales a través de su simplificación, de forma que la respuesta de impedancia que proporcionan a veces es sólo una aproximación de la impedancia experimental.
- Los datos experimentales procedentes de ensayos EIS arrastran a veces incertidumbres en su adquisición.

1.2. TRABAJOS FUTUROS

Las líneas de trabajo futuro que pueden llevarse a cabo con la finalidad de ampliar y/o mejorar la calidad de los resultados que se presentan en este proyecto son las siguientes:

- El diseño y aplicación de modelos de circuitos equivalentes alternativos en el caso de armaduras soldadas que proporcionen datos con que puedan ser interpretados con mayor facilidad desde el punto de vista físico.
- Realizar las simulaciones de impedancia a partir de ensayos EIS procedentes de otros tipos de refuerzos en mortero: por ejemplo, otras clases o grados de aceros inoxidable o con distinto tratamiento de conformado. También, se pueden considerar muestras con morteros de una composición o dimensiones diferentes.


Anexo I:

EMPLEO DEL SOFTWARE

1. DESCRIPCIÓN DEL SOFTWARE

El software empleado en la obtención de resultados de modelación y análisis de datos experimentales es el programa Zview 3.3e de Scribner Associates. A lo largo de esta sección se describirán las características más importantes de este software, así como aquellas funcionalidades necesarias para la consecución de los objetivos de análisis fijados.

1.1. CARGA DE DATOS

En Zview, los datos que se van a manejar deberán estar en formato .dfr (Dataflex) para poder realizar su correcta lectura. Mediante el icono  “Open Data Files” se abre una ventana de búsqueda, tal como se observa en la Figura 59, donde se seleccionará el archivo de datos a cargar. Acto seguido, se debe pulsar en la flecha para añadir el archivo en el recuadro “Files to Plot”.

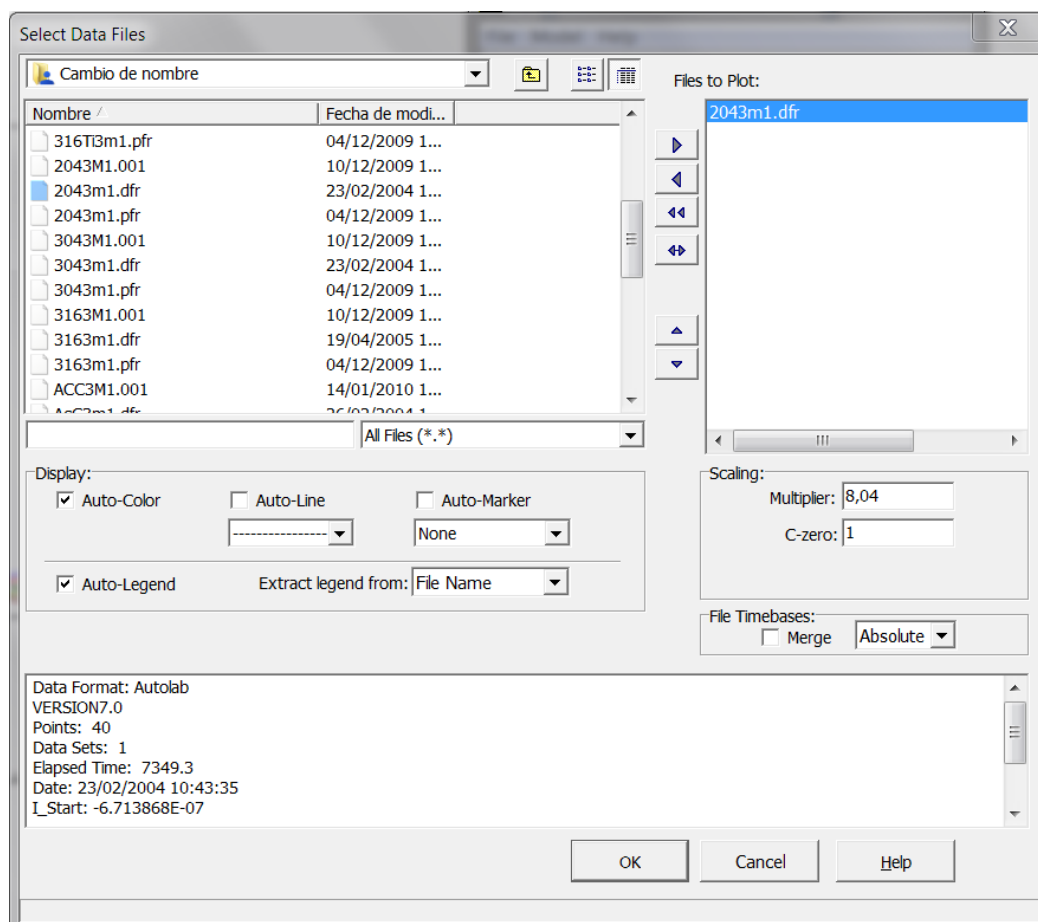


Figura 59: ventana de búsqueda y selección de datos para ser cargados en Zview.

A continuación, se debe definir el parámetro de escala en el recuadro “Scaling” → “Multiplier” donde se introducirá el valor del área de la sección de la muestra, en este caso el área de la barra corrugada embebida en mortero.

1.1.1. Cálculo del área embebida

Para obtener el total de la superficie embebida de la barra corrugada se debe calcular tanto el área de la cara corrugada (en torno al eje longitudinal de la barra) como el de la cara inferior (paralela a la base del mortero). Con el fin de simplificar los cálculos se considera que la forma de la armadura se aproxima a la de un cilindro. Por tanto, a partir de los valores del diámetro de la sección de la barra ϕ y longitud embebida L , ambos en mm^2 , se aplica la ecuación:

$$A = \pi\phi + \frac{\pi\phi^2}{4} \quad (47)$$

Una vez calculado se introduce en el programa y se pulsa el botón “Ok”.

1.2. OBSERVACION DE LOS DIAGRAMAS DE NYQUIST Y BODE

Una vez cargados los datos, se mostrará en pantalla la representación de los diagramas de Bode y Nyquist para los datos, tal y como se observa en la Figura 60.

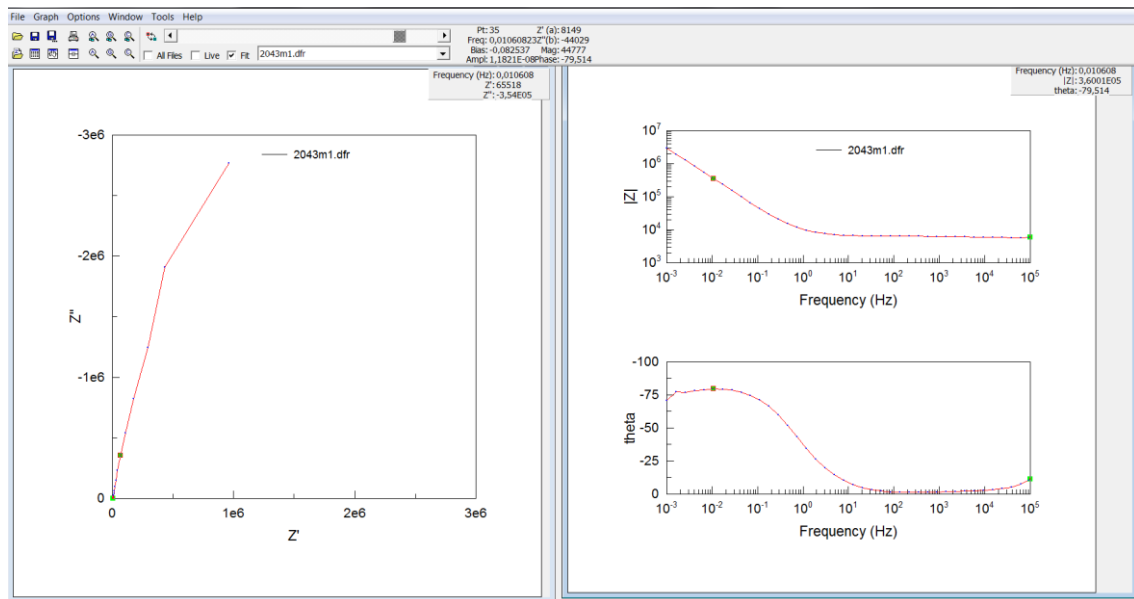


Figura 60: Diagramas de Nyquist y Bode en ZView.

En el diagrama de Nyquist, los ejes vienen representados con Z' para el eje de abscisas (impedancia real) y Z'' en el eje de ordenadas (impedancia compleja). En el diagrama de Bode la frecuencia en abscisas se representa en unidades Hz; en ordenadas el módulo $|Z|$, y el ángulo “ θ ”.

Mediante la observación de estos diagramas, se podrán interpretar las características del sistema. En este paso, juega un papel vital los conocimientos que el usuario posee para encontrar una solución que se ajuste de la forma más coherente a los fenómenos que ocurren en la realidad.

La siguiente etapa será la de diseñar un circuito equivalente que sea capaz de simular el comportamiento del sistema real. Para ello, el usuario puede valerse de algunas herramientas que faciliten esta labor y lo sirvan de ayuda.

1.3. AJUSTE RÁPIDO: INSTANT FIT

Para obtener una primera aproximación, es posible utilizar una opción de ajuste rápido disponible en Zview. Tomando como referencia los diagramas de Bode y Nyquist, será posible aplicar una serie de modelos de circuitos sencillos que ayuden a caracterizar una o varias regiones de estos diagramas. Para seleccionarlo, se debe pulsar “Tools” en la barra de opciones en la parte superior del menú del programa. A continuación, pulsando en “Instant Fit” aparecerá una ventana emergente con una serie de circuitos simples, Figura 61:

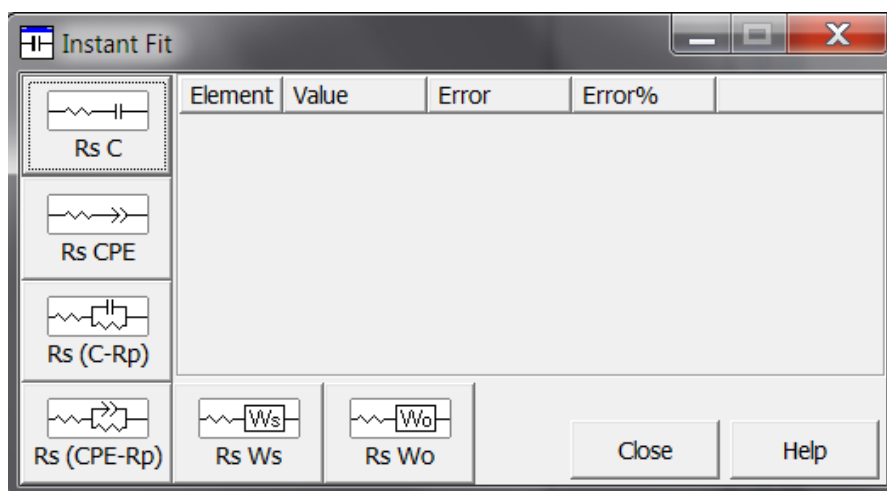



Figura 61: menú para la aplicación de la herramienta “Instant Fit”.

Cada uno de ellos, está compuesto por diversos elementos. A continuación se explica brevemente la utilidad de cada uno:

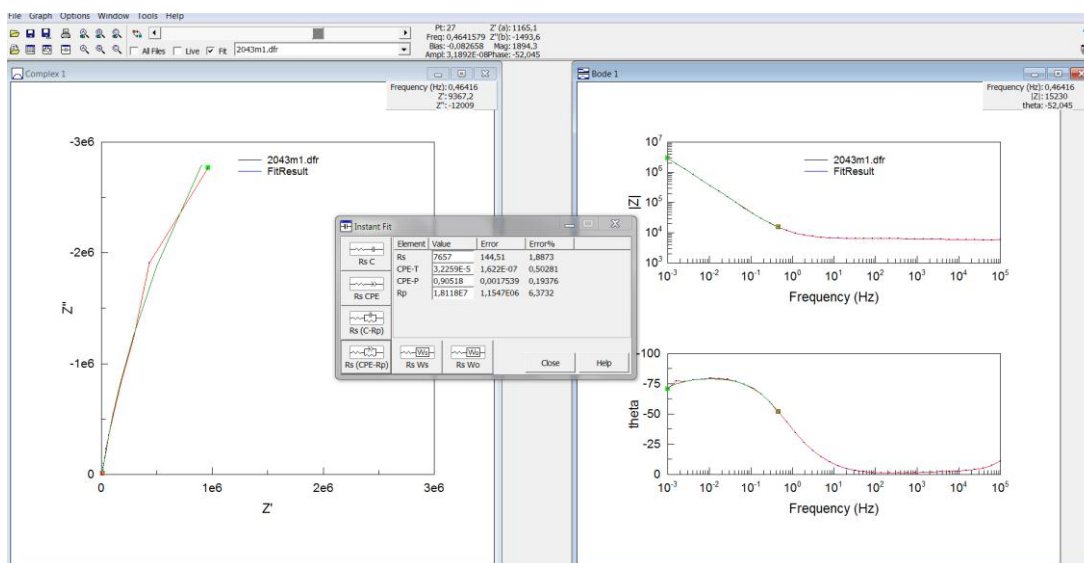
- **Circuito R_s-C :** Constituido por una resistencia R_s y un condensador ideal C en serie, su respuesta de impedancia en Nyquist es una asíntota vertical que corta al eje real por el valor R_s cuando $f \rightarrow \infty$. Es decir, la componente real de la impedancia es constante y toma el valor R_s , mientras que la componente compleja toma valores desde 0 (cuando $f \rightarrow \infty$) a infinito (cuando $f \rightarrow 0$).
- **R_s-CPE :** En comparación con el modelo anterior, la implementación de un CPE en vez de un condensador ideal permite variar la pendiente de la asíntota, de forma que ahora en Nyquist la impedancia es una recta con una componente real decreciente con el aumento de la frecuencia. A frecuencias bajas, ambas Z' y Z'' tienden a infinito, con una relación de crecimiento que depende de la pendiente de dicha recta (ligada al ángulo de fase de CPE).
- **$R_s (C-Rp)$:** Contiene un par RC paralelo, de manera que su respuesta de impedancia tiene forma de semicírculo perfecto en el diagrama de Nyquist. En los límites de altas y bajas frecuencias, Z'' tiende a 0, mientras que $Z' = R_s$ cuando $f \rightarrow \infty$, y $Z' = R_s + R_p$ cuando $f \rightarrow 0$.
- **$R_s (CPE-Rp)$:** En comparación con el caso anterior, en este circuito se sustituye el condensador por un CPE, de manera que es posible ajustar impedancias en forma de semicírculos deprimidos. Los límites asintóticos son los mismos que en el circuito anterior. El par $CPE-Rp$ recibe el nombre de elemento Cole.
- **R_s-Ws :** Este modelo reemplaza el par $CPE-Rp$ anterior por el elemento Warburg de longitud finita. Su empleo es útil cuando se presentan impedancias en forma de semicírculo en el que la curva a altas frecuencias sale respecto al eje de abscisas (eje Z'), con un ángulo superior a 45° , y a bajas frecuencias la componente imaginaria tiende a 0.
- **R_s-Wo :** Se diferencia del circuito anterior en que la impedancia a bajas frecuencias tiende a una asíntota vertical con una $Z'' \rightarrow \infty$.

Para aplicar uno de estos modelos sencillos, se deben seguir los siguientes pasos:

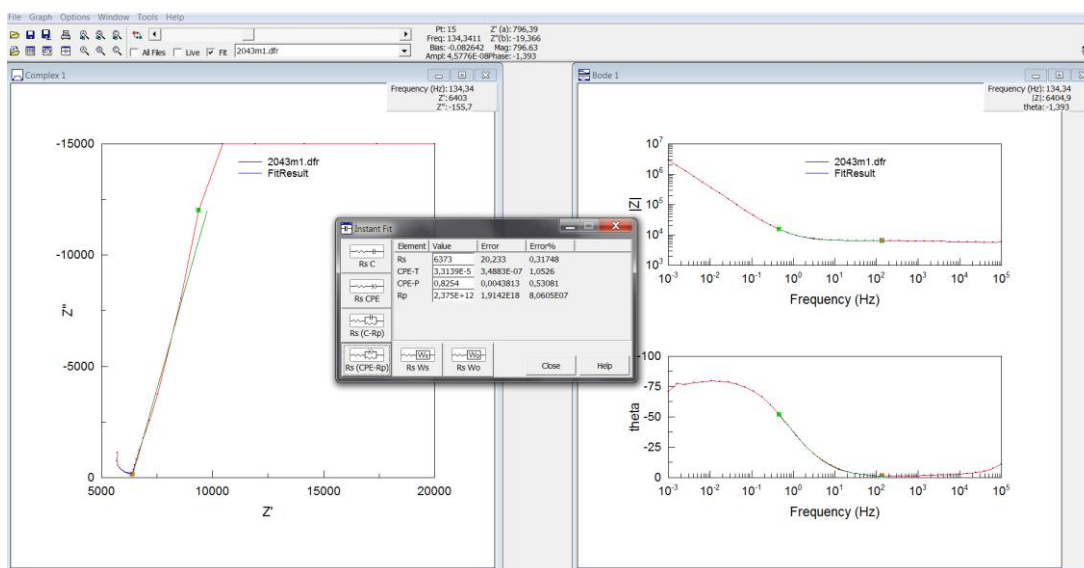
- Se debe seleccionar una zona de frecuencias donde realizar el ajuste. Para ello, se puede manipular la barra cursora en la barra de opciones de la parte superior, donde pulsando el icono  es posible situar los dos cursores para establecer los límites del ajuste de entre todos los puntos de los datos.

- Una vez se tiene la región, se pulsa en uno de los modelos que se ofrecen en el menú de la Figura 61.
- Tras unos segundos se mostrará, por un lado, el resultado de los valores numéricos de los elementos que componen el modelo sencillo, y por otro, la curva simulada (en color verde) en ambos diagramas de Nyquist y Bode.

Un ejemplo se muestra en la Figura 62, donde partiendo de los diagramas, se han considerado dos regiones para dividir el ajuste:



(a)



(b)

Figura 62 : (a) Resultado del ajuste en la primera región de frecuencias seleccionada. (b) Resultado del ajuste en la segunda región.

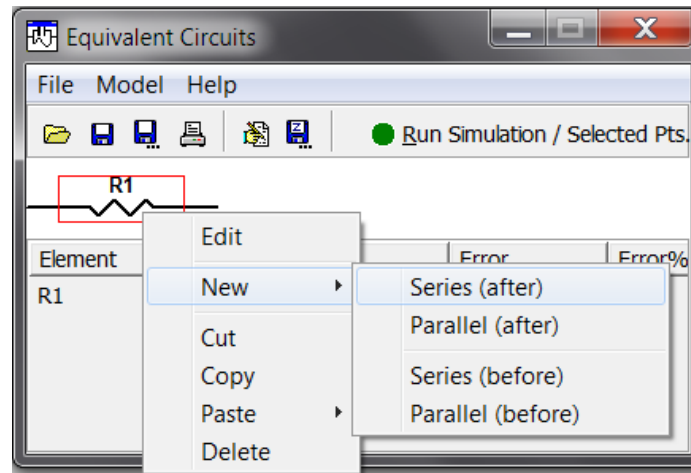
- Para la primera región, se han situado los cursores entre 10^{-3} y 4×10^0 Hz, sabiendo de antemano que es probable que dicha zona se adapte bien al comportamiento de un elemento con una constante de tiempo, y por tanto, será útil aplicar un modelo que contenga un CPE. Empleando el circuito equivalente $Rs(CPE-Rp)$ se obtiene la curva y valores de la Figura 62 (a).
- Para la segunda región, se han situado los cursores entre 4×10^0 y 10^3 Hz, elegido éste último ya que se ha considerado que todos los fenómenos significativos ocurren a frecuencias menores. Es posible aplicar nuevamente el mismo modelo, obteniendo la curva y valores de la Figura 62 (b).

De este modo, los resultados obtenidos mediante el método de “*Instant Fit*” permitirán la realización de hipótesis sobre el aspecto que puede tener el modelo buscado. En consecuencia, como siguiente paso se puede diseñar un modelo más complejo.

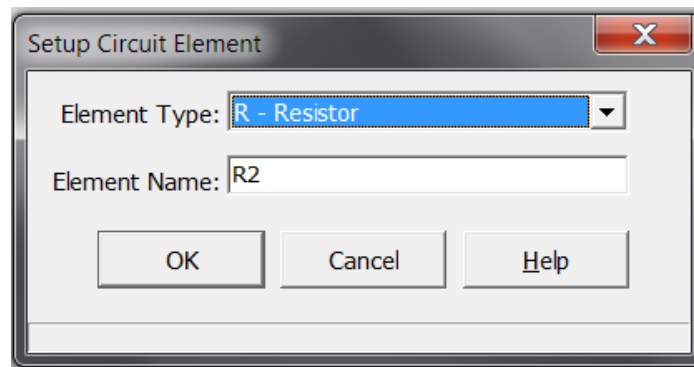
1.4. DISEÑO DE UN CIRCUITO EQUIVALENTE

En Zview, para diseñar un modelo de circuito es preciso seguir los siguientes pasos:

- Ir a la barra de opciones en la parte superior del menú del programa y pulsar en “*Tools*”.
- Se muestra la opción “*Equivalent Circuits*”. Pulsando en ella, aparecerá el menú de la Figura 63 (a).
- Seleccionando en “*File*” → “*New Model*” se crea una zona vacía donde es posible empezar a añadir elementos.
- Haciendo clic derecho en la zona en blanco y eligiendo “*New*” → “*Series*” o bien “*Parallel*”, se podrá añadir un elemento que se situará en una configuración en serie o en paralelo con algún otro elemento.
- Aparecerá una ventana emergente, Figura 63 (b), donde se puede seleccionar el tipo de elemento buscado, y a continuación nombrarlo.
- Una vez se muestre el primer elemento, es posible añadir nuevos aplicando sucesivamente el paso anterior.



(a)



(b)

Figura 63 : (a) Menú para la creación de un circuito equivalente. (b) Ventana de selección del nuevo elemento.

1.4.1. Selección de elementos

A pesar de que Zview permite elegir de entre una amplia lista de elementos, este apartado se centrará en exponer aquellos más empleados en el diseño de circuitos para el ajuste de Impedancias Electroquímicas (Figura 64).

- Resistencia (“Resistance”), Figura 64 (a). Se define por un único parámetro R .

$$Z' = R ; Z'' = 0 \quad (48)$$

- Condensador (“Capacitor”), Figura 64 (b). Caracterizado por el parámetro C .

$$Z' = 0 ; Z'' = \frac{1}{\omega C} \quad (49)$$

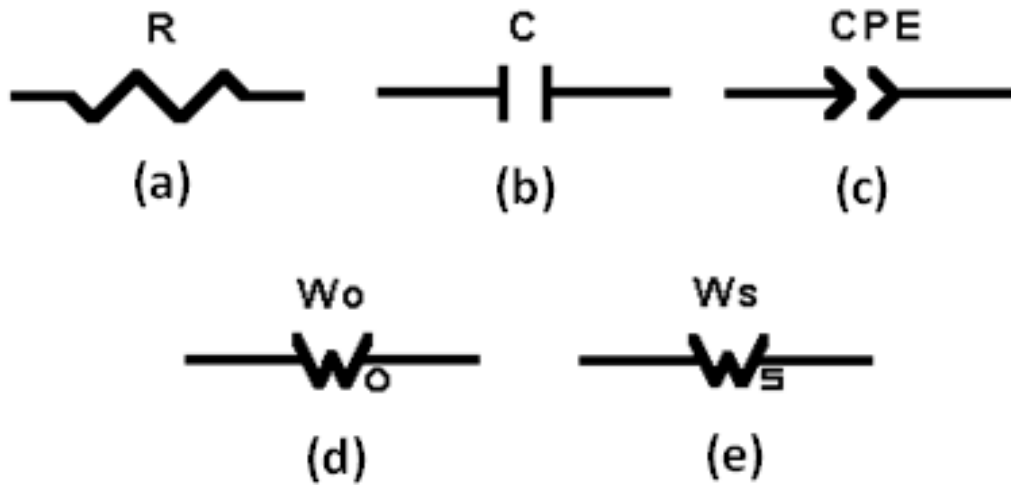


Figura 64: Elementos comúnmente utilizados en la implementación de circuitos equivalentes.

- Elemento de Fase Constante (“*Constant Phase Element*”), Figura 64 (c). Se define con dos parámetros $CPE-T$, $CPE-P$. La expresión matemática de la impedancia se define como:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{CPE-T \cdot (j\omega)^{CPE-P}} \quad (50)$$

El primero indica el valor de la capacidad y el segundo el valor del ángulo de fase (tomando valores entre 0 y 1). Cuando $CPE-P = 1$, el elemento se comporta como un condensador ideal. Cuando $CPE-P$ es aproximadamente 0,5 la curva en el diagrama de Nyquist tomará un ángulo de 45°.

Cuando un CPE se sitúa en paralelo con una resistencia, se crea el elemento de Cole, dando como resultado un semicírculo deprimido en el plano complejo. Habitualmente, un CPE se usa en lugar del condensador para compensar la no homogeneidad del sistema. Por ejemplo, una superficie irregular o porosa puede causar el efecto de la capacidad de doble capa, que puede simularse como un elemento de fase constante con un $CPE-P$ entre 0,9 y 1.

Un CPE con $CPE-P = 0,5$ puede usarse para generar un elemento Warburg de longitud finita. Este elemento simula el fenómeno de difusión por transferencia de carga a través de un material. Las frecuencias bajas

corresponden a una difusión más profunda hacia el material. Si el material es delgado, las bajas frecuencias penetrarán en todo el espesor, que puede ser simulado por un elemento Warburg de longitud finita. Si el material tiene un espesor lo suficientemente grande, las frecuencias bajas no penetran completamente en él, denominándose como una difusión infinita.

- Elemento Warburg de longitud finita, terminación en corto-circuito W_s (“*Warburg Element-short*”), Figura 64 (e). Posee tres parámetros W_s-R , W_s-T y W_s-P . La relación entre impedancia de Warburg y estos parámetros viene dada como:

$$Z_{W_s} = (W_s-R) \cdot \frac{\tanh([W_s-T \cdot j\omega]^{W_s-P})}{(W_s-T \cdot j\omega)^{W_s-P}} \quad (51)$$

Este elemento también es conocido como elemento Warburg finito generalizado (GFW). Es una extensión del elemento Warburg de longitud finita (FLW). Para emplearlo como FLW, se debe poner como valor $W_s-P=0,5$ y mantenerlo fijo. El FLW es la solución del problema unidimensional de difusión de una partícula, análogo a la transmisión de una onda en una línea RC de longitud finita. El GFW es similar a lo anterior, sólo que en este caso el valor de W_s-P varía entre 0 y 1.

Si los datos muestran una pendiente de 45° a altas frecuencias sin figurar la transición hacia el comportamiento de bajas frecuencias, ambos valores W_s-R o W_s-T deben ser fijados. Alternativamente, se puede utilizar un CPE para esta situación.


Esta versión del elemento Warburg tiene como terminación una resistencia finita. A muy bajas frecuencias, la componente real de la impedancia se aproxima a W_s-R y la componente imaginaria tiende a cero.


- Elemento Warburg de longitud finita en circuito abierto W_o (“*Warburg Element-open*”), Figura 64 (d). Constituido por tres parámetros W_o-R , W_o-T y W_o-P . Su ecuación es la siguiente:

$$Z_{W_o} = (W_o-R) \cdot \frac{\coth([W_o-T \cdot j\omega]^{W_o-P})}{(W_o-T \cdot j\omega)^{W_o-P}} \quad (52)$$

Esta versión del elemento Warburg termina en circuito abierto. A muy bajas frecuencias, la componente real de la impedancia se aproxima a $W_o - R$ y continúa creciendo, de forma que tiende hacia el comportamiento de una capacidad ideal.

1.4.2. Guardar y cargar el modelo


Cuando se han implementado todos los elementos del circuito equivalente, el programa da la posibilidad de guardarlo en forma de archivo con formato .mdl pulsando en el icono  , o bien en “File”→ “Save Model”, de manera que pueda ser utilizado más adelante. Esta opción, además de salvar el diseño, también guarda los valores de los parámetros.

Para cargar nuevamente el modelo, basta con pulsar el icono  o bien en “File”→ “Open Model”, donde se abrirá la ventana de búsqueda para seleccionar el archivo anteriormente guardado.

1.5. AJUSTE DEL CIRCUITO EQUIVALENTE

Una vez implementado el modelo de circuito equivalente, el objetivo es obtener el valor de los parámetros de los elementos que lo componen, de tal forma que se consiga un ajuste de la forma más aproximada a los datos experimentales. Para ello, partiendo del menú “Equivalent Circuit” de la Figura 63 (a), donde ya se ha implementado el circuito equivalente, se selecciona “Model”→ “Edit Fit Parameters”. Aparecerá la ventana de la Figura 65.

A continuación se exponen las opciones de esta herramienta:

- En el recuadro “Mode”, el programa ofrece una serie de modos de simulación. En el presente proyecto se van a utilizar principalmente los dos primeros: “Simulation” y “Fitting”.
- En el recuadro “Data Range”, se selecciona el rango de frecuencias de los puntos que se quieren analizar. En este trabajo se empleará habitualmente la opción “Selected Points”, de tal forma que el rango de puntos se selecciona mediante los cursores con el icono  de la barra de opciones.
- Por último, el recuadro “Optional Parameters” permite variar una serie de parámetros del ajuste. No obstante, se considerarán los valores por defecto.

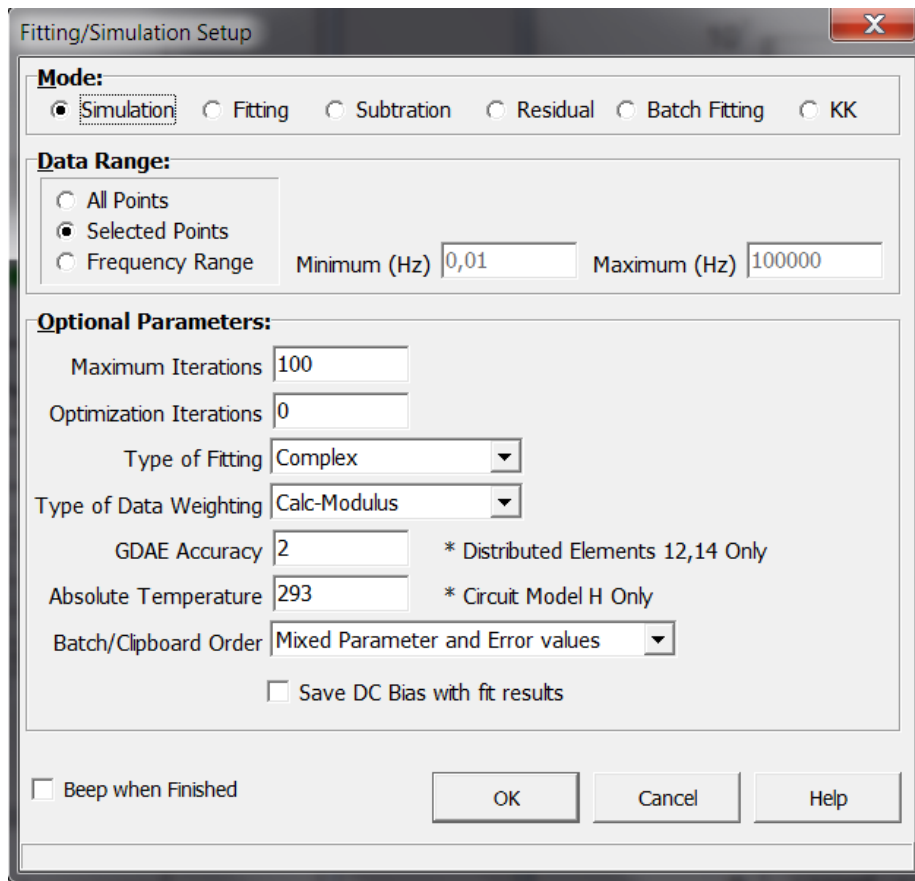


Figura 65: Menú de selección de modo de ajuste y configuración de parámetros generales.

1.5.1. Modo de ajuste: Fitting

Con el modo “*Fitting*”, el programa obtiene un ajuste de los datos experimentales mediante un calculo iterativo de los parametros del modelo. Cuando encuentra una aproximación con un error bajo, o bien se llega al límite de iteraciones (modificable por el usuario), se muestra por pantalla el resultado de los valores de los parametros así como la curva ajustada.

Este modo es útil cuando se quiere aplicar un modelo sin conocer “a priori” los valores de los parametros de los elementos del circuito. De otra forma, se aplica también en caso de tener una aproximación buena pero que se desea optimizar.

Para realizar este proceso, conviene partir de un ajuste “*Instant Fit*”, donde se obtenga unos valores inicales de los parametros, aplicarlos al nuevo modelo de circuito implementado, y a continuación utilizar el modo “*Fitting*” sobre la region de frecuencias de interes.

1.5.2. Modo de simulación: Simulation

Mediante “*Simulation*”, el programa efectuará una simulación basandose en el valor de los parametros del circuito ya introducidos. Por tanto, para aplicar este modo será necesario conocer “a priori” los valores de los parametros.

La utilidad principal de este modo es comprobar graficamente el resultado de una aproximación obtenida previamente. Adicionalmente, si ésta es buena pero se considera que aún es posible mejorarla, se podrán modificar los valores de los parametros de los elementos de forma manual, y realizar la simulacion de forma iterativa.

1.5.3. Técnicas complementarias

Habitualmente, debido a la complejidad de los datos a ajustar, es conveniente emplear ambos modos “*Fitting*” y “*Simulation*” alternativamente para obtener una solución óptima. Complementariamente a estos modos, las diferentes técnicas que se pueden emplear en el proceso de ajuste son las siguientes:

- Seleccionar una región de puntos donde se aplique el modo “*Fitting*”. Si se obtiene una buena aproximación, a continuación se puede modificar la posición de los cursores de tal forma que se amplíe el rango de puntos a analizar. Se aplica el “*Fitting*” de nuevo, y se vuelve a ampliar la región progresivamente hasta abarcar todo el rango de frecuencias de interés.
- Fijar los valores de los parámetros. En cada etapa de “*Simulation*” o “*Fitting*”, se pueden dejar constantes ciertos valores de parámetros, de tal forma que se agilizarán los cálculos iterativos. Este procedimiento es útil en caso de tener un gran número de parámetros en el modelo. También es conveniente cuando el usuario tenga una noción de los valores que deben tomar algunos parámetros y así poder preestablecerlos.
- Una combinación de las técnicas anteriores, principalmente en el modo “*Simulation*”. Se puede tomar una región de frecuencias específica e ir aumentando su rango progresivamente. En cada aplicación de “*Simulation*”, se fijan los valores de algunos parámetros y se modifican el valor de otros. se observa la evolución del modelo y se vuelve a realizar el paso anterior iterativamente.

Bibliografía

Referencias Bibliográficas

- [1] E. Otero Huerta, *Corrosión y degradación de materiales*, Síntesis, 2ª ed. (2012), pp.20-64.
- [2] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic (2004), pp. 7-16.
- [3] F. J. Pancorbo, *Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en la edificación*, Marcombo D.L. (2010), pp. 504-527.
- [4] D.A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Prentice Hall, 2ª ed. (1996), p. 53.
- [5] J.A. Pero-Sanz Elorz, *Aceros: metalurgia física, selección y diseño*, Cie Dossat (2000).
- [6] G. Krauss, *Steels: heat treatment and processing principles*, ASM International (1995).
- [7] A. Mateo, L. Llanes, M. Anglada, *Los aceros inoxidables dúplex, complemento a los inoxidables monofásicos*, Artículo Técnico, Deformetal 96 (Nov. 1996), pp.13-15.
- [8] K. E. Easterling, *Introduction to the Physical Metallurgy of Welding*, Butterworth Heinemann, 2ª ed. (1992), pp. 126-129.
- [9] R.P. Singh - *Applied welding engineering: processes, codes, and standards*, Butterworth, Heinemann (2012), pp. 151-152.
- [10] *Welding Handbook*, Vol. 4, American Welding Society, 7ª ed. (1981-1984), pp. 8-16.
- [11] C. Cao, M.M.S. Cheung, B.Y.B. Chan, *Modelling of interaction between corrosion-induced concrete cover crack and steel corrosion rate*, J. Corrosion Science, Vol. 69 (abril 2013), pp. 97-109.
- [12] Grupo Español de Hormigón (GEHO), *Encuesta sobre Patologías de Estructuras de hormigón*, Boletín nº 10 (1992).
- [13] J. González, W. López, P. Rodríguez, *Mecanismos de corrosión en el hormigón armado y factores que controlan su cinética*, Revista. Metalurgia de Madrid, Vol. 28 (1992), pp. 297-305.
- [14] A.A Sagüés, J. Corrosion, Vol. 44 (1988), p. 555.
- [15] J. Fraile Mora, *Electromagnetismo y Circuitos Eléctricos*, 2ª edición (1993), pp. 392-399.
- [16] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley (2008), pp. 309-340.

- [17] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, John Wiley & sons, 2ª ed. (2005), pp. 469-488.
- [18] E.E. Standbury, R.A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*, SM International (2000), p. 262.
- [19] Scully, Silverman, Kending, *Electrochemical impedance: analysis and interpretation*, ASTM (1993), pp. 58-60.
- [20] I. Epelboin, 6th CITCE Meeting, Poitiers (1954) y Londres (1955), pp. 1092-1100.
- [21] J.H. Sluyters, J.J.C Oomen, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-bas*, Vol. 79 (1960), pp. 1101-1110.
- [22] J.H. Sluyters, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-bas*, Vol. 79 (1960), pp. 1092-1100.
- [23] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco, A. Gutiérrez, L. Soriano, F.J. Palomares, H. Takenouti, *Changes in the passive layer of corrugated, low Ni, austenitic stainless steel due to the exposure to simulated pore solutions*, J. Corrosion. Science, Vol.51 (2009), pp. 785 -792.
- [24] M. Serdar, L. Valek Žulj, D. Bjegović - *Long term corrosion behavior of stainless reinforcing steel in mortar exposed to chloride environment*, J. Corrosion Science, Vol. 69 (2013), pp. 149-157.

Otros Recursos

- E. Mª Martínez Hijosa, Proyecto Final de Carrera (Ing. Industrial): *Estudio del comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidables pluvimetalúrgicos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica*, Universidad Carlos III de Madrid, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica (2002).
- G.M. Rodríguez, Tesis Doctoral: *Comportamiento frente a la corrosión de nuevos tipos de armaduras de acero inoxidable para estructuras de hormigón armado*, Universidad Carlos III de Madrid, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Química (2009).
- E.C. Paredes Cárdenas, Proyecto Fin de Master: *Comportamiento de armaduras de acero inoxidable en morteros con cenizas volantes*, Universidad Carlos III de Madrid, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Química (2011).